N° d'ordre : 237

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy BOURGEOIS

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

INGÉNIEUR-CHIMISTE E.N.S.C.B.

1re Thèse — **Autoxydation et réactivité de dérivés du paracymène.**

2e Thèse — **Spectrométrie de masse appliquée aux ions négatifs.**

Soutenues le 15 novembre 1968, devant la Commission d'Examen :

MM. G. BRUS, Doyen honoraire, Professeur..... *Président.*

J. RIGAUDY, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris et à l'E.S.P.C.I.

J. HOARAU, Professeur.....

R. LALANDE, Professeur..... } *Examinateurs.*

— 1968 —

N° d'ordre : 237

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy BOURGEOIS

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

INGÉNIEUR-CHIMISTE E.N.S.C.B.

1re Thèse — **Autoxydation et réactivité de dérivés du paracymène.**

2e Thèse — **Spectrométrie de masse appliquée aux ions négatifs.**

Soutenues le 15 novembre 1968, devant la Commission d'Examen :

MM. G. BRUS, Doyen honoraire, Professeur..... *Président.*

J. RIGAUDY, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris et à l'E.S.P.C.I.

J. HOARAU, Professeur.....

R. LALANDE, Professeur..... } *Examinateurs.*

— 1968 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M.	KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M.	PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M.	MILLOUX	
M.	DANGEARD	
M.	CAU	
M.	GENEVOIS	

Professeurs -

M.	BRUS	Chimie
M.	AVEL	Zoologie et physiologie animale
M.	ROUSSET	Physique générale
M.	ROGER	Mécanique rationnelle
M.	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M.	DUFRESNOY	Mathématiques générales
M.	LAFON	Physiologie générale
M.	BOUNHIOL	Biologie animale
M.	SERVANT	Physique
M.	CALAS	Chimie organique
M.	GAY	Cristallographie et minéralogie
M.	PACAULT	Chimie Physique
M.	SCHOELLER	Géologie
M.	DAVID	Physiologie végétale
M.	COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M.	CAMBAR	Biologie animale

M.	VIGNEAUX	Géologie
M.	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	ARZELIES	Physique(detaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M.	RISS	Mathématiques
M.	GUIZONNIER	Physique
M.	HAGET	Zoologie expérimentale
M.	SEMIROT	Astronomie
M.	CHASTEL	Physique nucléaire
M.	HAGENMULLER	Chimie minérale
M.	CREAC'H	Biologie animale
M.	LOUDETTE	Mécanique physique
M.	PATY	Chimie
M.	BORDES	Préhistoire
M.	SECHET	Botanique
M.	BAGANAS	Mathématiques
M.	VALENTIN	Radioélectricité
M.	LAFARGUE	Physique - C.S.U. de PAU
M.	ENNOUCHI	Géologie(détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	EYME	Botanique
M.	RUAMPS	Physique électronique
M.	DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de PAU
M.	FRAINNET	Chimie organique
M.	HOARAU	Chimie Physique
M.	MARCHAND	Chimie
M.	LALANDE	Chimie appliquée
M.	GOTTIS	Géologie dynamique
M.	LEMANCEAU	Chimie
M.	CARDO	Psychophysiologie
M.	ROCH	Physique
M.	BELLON	Chimie(détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	CLASTRE	Cristallographie physique
M.	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M.	VALADE	Chimie organique
M.	SURDIN	Automatique
M.	BLONDEL	Mathématiques
M.	SOURISSEAU	Chimie
M.	MAYER	Physique - C.S.U. de PAU
Mlle	FAURE-MURET	Géologie(détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	CLIN	Géologie
M.	LOCHET	Physique
M.	VINDT	Biologie végétale
M.	REGNIER	Mathématiques
Mlle	LAFFITTE	Physique

M.	DESTRIAU	Chimie
M.	PETIT	Physique corpusculaire
M.	BARAUD	Chimie biologique
M.	EMBERGER	Géologie
M.	BOTHOREL	Chimie
M.	CHARRU	Physique
M.	SIMONOFF	Chimie physique
M.	LASCOMBE	Chimie
M.	RIMPAULT	Physique théorique
M.	BONASTRE	Chimie - C.S.U. de PAU
M.	BARETS	Biologie animale
M.	GROMB	Chimie - C.S.U. de PAU
M.	PINEAU	Chimie
M.	LEVEQUE	Géologie approfondie
M.	BOUSSEAU	Physique
M.	MENNRATH	Physique
M.	ANDRE	Biologie générale
M.	BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M.	N.	Biochimie
M.	N.	Informatique
M.	N.	Calcul infinitésimal

Maître de conférences honoraire -

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences -

M.	RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie oenologie
M.	DUPUY	Physique - C.S.U. de PAU
M.	LACAZE	Physique - C.S.U. de PAU
Mlle	DUTRIEU	Physiologie animale
M.	RAULT	Chimie minérale
Mme	PETIT .....Physique	
M.	BERNET	Génétique
M.	GOMEL	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	BABIN	Physique (C.S.U. de PAU)
M.	FRESNEL	Mathématiques
M.	MOYES	Géologie
M.	LUTZ	Botanique
M.	MOULINES .....Chimie	
M.	METRAS	Chimie - C.S.U. de PAU
M.	POUCHARD	Chimie Minérale
M.	SARDOS	Physique
M.	MATTENET	Mathématiques - C.S.U.de PAU
M.	LESCA	Mathématiques

M.	ARTOLA	Mathématiques
M.	DUMERY	Mécanique
M.	DE MAHTAN	Mathématiques
M.	BECKER	Mathématiques
M.	N..	Physique - C.S.U. de PAU
M.	N..	Physique théorique
M.	N..	Physique théorique
M.	N..	Mathématiques - C.S.U. de PAU

Conseiller Administratif -

M. LLORENS

A mes Parents

A ma Femme

A Isabelle et à Didier

A tous les Miens

A Monsieur le Professeur Georges BRUS

Officier de la Légion d'Honneur
Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Bordeaux
Directeur de l'Institut du Pin
et de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux.

A Monsieur Robert LALANDE

Professeur
à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Monsieur le Doyen BRUS, Directeur de l'Institut du Pin et de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux m'a accueilli dans son service et me fait l'honneur de présider mon Jury de thèse. Qu'il me soit permis de lui en exprimer ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur LALANDE a été à l'origine de ce travail et en a suivi le développement. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de mon attachement et de ma profonde gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

J'ai été très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur le Professeur RIGAUDY de venir juger mon travail. Je lui demande de croire à ma respectueuse gratitude.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur le Professeur HOARAU de s'être intéressé à mes travaux. Qu'il reçoive ici mes vifs remerciements pour avoir accepté de faire partie de mon Jury de thèse.

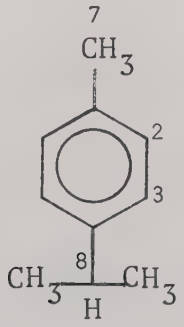
J'ai toujours trouvé auprès de mes camarades du laboratoire de Chimie Appliquée une aide spontanée et amicale ; je les en remercie vivement.

Je ne saurais oublier Mesdames BLANCHARD et DUPUY pour la part qu'elles ont prise à la réalisation de ce mémoire.

INTRODUCTION

L'autoxydation du paracymène a fait l'objet de travaux antérieurs,qui ont permis de mettre en évidence la formation simultanée de deux hydroperoxydes, dont les proportions relatives ne dépendent pratiquement pas des conditions opératoires.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'autoxydation de dérivés du paracymène substitué en 2 et en 3.



Dans une *première partie*, nous avons exposé la préparation des matières premières. Une attention particulière a été portée sur leur purification en vue des études cinétiques. Certaines méthodes ne permettant pas d'obtenir les dérivés parfaitement purs, du point de vue isomérie de position, nous avons été amené, dans certains cas,à comparer différents modes de préparation permettant de satisfaire au mieux à cet impératif.

Dans la *seconde partie*, nous avons étudié les produits d'autoxydation des dérivés du paracymène substitué en 2. Ces dérivés donnent toujours un hydroperoxyde tertiaire résultant de l'attaque sur le carbone 8 ; dans certains cas, ils

donnent également un hydroperoxyde primaire résultant de l'attaque sur le carbone 7, comme dans le paracymène. Les proportions relatives des deux hydroperoxydes formés dépendent essentiellement de la nature du substituant, c'est-à-dire de son effet électronique d'une part et de son encombrement stérique d'autre part.

Dans la *troisième partie*, nous avons effectué une étude cinétique de la réaction, afin d'essayer de mettre en évidence une corrélation entre la réactivité des dérivés du paracymène et la nature des produits obtenus par leur autoxydation.

L'atome de carbone 7 du paracymène pouvant présenter une réactivité particulière due au substituant situé en ortho, nous avons, à titre de comparaison, étudié l'autoxydation de dérivés orthosubstitués du toluène.

Enfin, nous avons envisagé l'autoxydation de certains dérivés du paracymène substitué en 3, afin de vérifier si la présence du substituant, en ortho du groupement isopropyle, amènerait une différence de réactivité notable par rapport à son homologue en 2.

Le plan de notre étude sera le suivant :

ETUDE THEORIQUE DE L'AUTOXYDATION

PREMIERE PARTIE : TECHNIQUES GENERALES ET MATIERES PREMIERES

DEUXIEME PARTIE : PRODUITS D'AUTOXYDATION ET SYNTHESE DE DERIVES DANS LA SERIE DU PARACYMENE

Chapitre I - Acétyl-2 paracymène

Chapitre II - Ether-oxydes dérivés du paracymène

1°) méthoxy-2 paracymène

2°) phénoxy-2 paracymène

Chapitre III - Carbures dérivés du paracymène

1°) méthyl-2 paracymène
2°) éthyl-2 paracymène
3°) tertiobutyl-2 paracymène
4°) interprétation des résultats.

Chapitre IV - Dérivés divers du paracymène

1°) Bromo-2 paracymène
2°) Chloro-2 paracymène
3°) Cyano-2 paracymène

TROISIEME PARTIE : ETUDE CINETIQUE DE L'AUTOXYDATION DE DERIVES DU PARACYMENE

Chapitre I - Etude des conditions de l'autoxydation de l'acétyl-2 paracymène.
Chapitre II - Relation entre la structure et la vitesse d'oxydation de dérivés du paracymène substitué en 2.
Chapitre III - Relation entre la structure et la vitesse d'oxydation de dérivés ortho substitués du toluène.
Chapitre IV - Comparaison de l'autoxydation des dérivés du paracymène et du toluène substitués en 2.
Chapitre V - Etude de la réactivité des dérivés du paracymène substitué en 3.

RESUME ET CONCLUSION

ETUDE THEORIQUE DE

L'AUTOXYDATION

WATERS ([1]) a défini le terme "autoxydation" comme se rapportant à des "oxydations pouvant être produites par l'oxygène moléculaire à des températures peu élevées, sans l'intervention d'une flamme visible ou d'une étincelle électrique". Etant données les conditions opératoires que nous avons utilisées, cette définition peut s'appliquer aux réactions effectuées sur les dérivés alkylaromatiques.

L'autoxydation des hydrocarbures et de leurs dérivés (à groupements fonctionnels neutres vis-à-vis de O_2), met en oeuvre un mécanisme radicalaire en chaîne, dont les trois étapes principales sont : initiation, propagation et terminaison de la chaîne.

Initiation

$$\text{initiateur} \longrightarrow R'.$$

$$R'. + RH \longrightarrow R. + R'H$$

Propagation

$$R. + O_2 \longrightarrow RO_2.$$

$$RO_2. + RH \longrightarrow RO_2H + R.$$

Terminaison

$$2\ RO_2. \longrightarrow X$$

$$2\ R. \longrightarrow Y$$

$$RO_2. + R. \longrightarrow Z$$

Nous examinerons séparément les différentes étapes de la réaction, en rappelant quelques données générales sur l'autoxydation des carbures. Nous parlerons ensuite des travaux effectués par différents chercheurs, dans le but de trouver une relation entre la structure d'un composé et sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène. Nous avons essayé de

relier ces résultats aux dérivés de la série du paracymène.

A - *INITIATION*

Un hydrocarbure RH ne peut réagir sur l'oxygène moléculaire que par l'intermédiaire d'un radical libre R. , obtenu par abstraction d'un atome d'hydrogène, sous l'effet de l'initiateur ([2]). La scission homolytique de la liaison R-H peut s'obtenir de deux manières différentes:

1°) scission sous l'action d'un rayonnement ou de la chaleur ([3]).

$$RH \xrightarrow{h\nu \text{ ou chaleur}} R. + H.$$

2°) rupture par transfert de l'hydrogène sur un radical libre existant dans le milieu.

$$RH + R'. \longrightarrow R. + R'H$$

1°) *Action des rayonnements et de la chaleur*

La lumière, la chaleur ainsi que les rayonnements X ou γ, peuvent activer un certain nombre de molécules d'hydrocarbures ; en particulier, des brevets ont pour objet la production d'hydroperoxydes, d'aldéhydes et de cétones, par autoxydation d'hydrocarbures en présence de lumière ultraviolette, entre -50° et 150°C ([4]).

La molécule d'hydrocarbure RH, recevant l'énergie hν d'un rayonnement, est portée dans un état excité ; elle aura alors tendance à perdre une partie de l'énergie ainsi acquise en se scindant en deux radicaux libres, au niveau où la liaison C-H est la plus fragile (par exemple C-H tertiaire ou en α d'une double liaison).

La production photochimique de radicaux libres n'est en réalité qu'une "pré-initiation" ayant pour but de former une faible quantité d'hydroperoxyde. L'initiation elle-même est alors provoquée par la présence de l'hydroperoxyde, qui, en se décomposant sous l'effet de la chaleur ou de la lumière elle-même, donne lieu à la formation d'une grande quantité de radicaux libres ([5]).

$$ROOH \longrightarrow RO. + OH.$$
$$RO. + RH \longrightarrow ROH + R.$$
$$RH + OH. \longrightarrow HOH + R.$$
$$R. + O_2 \longrightarrow ROO.$$
$$ROO. + RH \longrightarrow ROOH + R.$$

Dans ce cas, il peut exister une période d'induction assez longue, tant que la concentration en hydroperoxyde est insuffisante pour amorcer le départ de la réaction en chaîne. Il faut également tenir compte du fait, que lorsque la concentration en radicaux libres est très basse, la majorité de ceux-ci peuvent être captés par des impuretés présentes dans le milieu ou même par effet de paroi, ce qui diminue ainsi la longueur de la chaîne (vitesse de propagation/vitesse de terminaison).

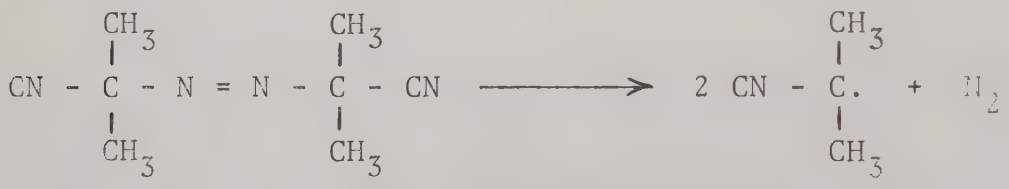
Le processus d'activation thermique, en l'absence de tout catalyseur, est le même. La préinitiation provient uniquement de la formation de quelques radicaux libres par

rupture thermique d'une liaison C-H, le rôle catalytique principal étant joué par l'hydroperoxyde lui-même.

2°) *Rupture sous l'action d'un catalyseur*

Le radical R. engendré par l'hydrocarbure provient généralement de l'impact contre une molécule RH, d'un autre radical R'. existant déjà dans le milieu. La production de R'. peut s'effectuer de différentes manières :

a) par rupture thermique d'un dérivé azoïque en deux radicaux : azobisisobutyronitrile (AIBN).



La cinétique de la décomposition thermique de l'AIBN a été étudiée par LEWIS et MATHESON ([6]). Sa constante de vitesse de dissociation est :

$$1{,}84\ 10^{17}\ e^{-\frac{31.300}{RT}}\ mn^{-1}$$

Ce dérivé est généralement utilisé comme initiateur pour l'étude précise de phénomènes d'autoxydation ([7]) car il permet d'opérer à des températures relativement basses (de 40 à 90°) ; dans ces conditions, la décomposition thermique de l'hydroperoxyde devient négligeable. La cinétique de production de radicaux à partir de l'AIBN est du premier ordre, c'est-à-dire que la vitesse d'initiation sera proportionnelle à la concentration en initiateur.

b) Par addition d'une substance R'H plus facilement oxydable que RH.

L'activation thermique ou photochimique se fera d'abord sur R'H pour donner un hydroperoxyde selon le mécanisme en chaîne vu précédemment. Les radicaux libres, produits par la décomposition de cet hydroperoxyde, initieront l'autoxydation du dérivé RH.

c) Catalyse par BrH

Le cas particulier de catalyse par BrH fait intervenir un transfert de chaîne ; l'acide bromhydrique a un effet positif, contrairement aux autres hydracides halogénés qui agissent comme ralentisseurs ([8]).

$$HBr \longrightarrow H. + Br.$$
$$Br. + RH \longrightarrow R. + BrH \quad \} \textit{Initiation}$$

$$R. + O_2 \longrightarrow RO_2.$$
$$RO_2. + BrH \longrightarrow RO_2H + Br. \quad \} \textit{Propagation}$$

$$Br. + H. \longrightarrow BrH \qquad \textit{Terminaison}$$

d) Catalyse par les ions métalliques

Les ions des métaux de transition (Fe, CO, Ni, Mn) ainsi que les sels de Cu et Ag, ..., qui subissent facilement un transfert d'électron, favorisent la décomposition d'une partie de l'hydroperoxyde pour redonner des radicaux libres ([9]),

selon un mécanisme d'oxydo-réduction.

$$M^{(n+1)^+} + ROOH \longrightarrow ROO. + H^+ + M^{n^+}$$

$$M^{n+} + ROOH \longrightarrow RO. + OH^- + M^{(n+1)^+}$$

avec les sels de cuivre ces deux réactions conduisent à ([5]) :

$$Cu^+ + ROOH \longrightarrow Cu^{++} + RO. + OH^-$$

$$Cu^{++} + ROOH \longrightarrow Cu^+ + ROO. + H^+$$

$$2\ ROOH \longrightarrow RO. + ROO. + HOH$$

L'ion métallique est également capable d'extraire un hydrogène : WATERS ([1])([2]) a montré que l'acide chromique et le permanganate de potassium sont des catalyseurs de l'autoxydation de la tétraline et que, par conséquent, ils peuvent former des radicaux tétralyl par enlèvement d'un atome d'hydrogène.

Dans tous les cas, il existe un transfert d'électron par l'intermédiaire du cation métallique avec production d'un radical libre initiateur.

L'action des catalyseurs métalliques a donc donné lieu à plusieurs interpétations différentes, ce qui laisserait supposer que le mécanisme exact diffère suivant le type de réaction.

D'autres travaux ont mis en évidence un aspect différent de l'action des catalyseurs à ions métalliques ; KNORRE et ses collaborateurs ([10]) ont montré que l'accroissement de la vitesse de réaction était accompagné d'un allongement de la période d'induction, en particulier dans l'autoxydation du cyclohexane catalysée par le stéarate de cuivre. Ils ont montré également que la durée de la période d'induction augmente avec la concentration en catalyseur ; au-dessus d'une

concentration critique, il n'est plus possible de faire démarrer la réaction. Ils en ont conclu que le stéarate de Cu (et également de Mn) possédait une fonction inhibitrice parallèle à sa fonction catalytique positive.

3°) *Action des inhibiteurs*

L'action des inhibiteurs se situe, comme celle des catalyseurs, au niveau de la phase d'initiation ; ils agissent en effet par capture des radicaux libres du milieu. Ce sont en général des alcools, phénols, amines et composés sulfurés, pouvant donner des radicaux stabilisés par résonance et inactifs vis-à-vis de l'oxygène. Les inhibiteurs apparaissent donc comme des catalyseurs trop actifs, donnant facilement des radicaux libres inertes au détriment des radicaux utiles à la réaction.

THOMAS ([11]) a étudié l'interférence de la pyridine sur les radicaux cumyl-peroxy. Il a montré que le complexe formé résultait d'un transfert de charge du type :

$$RO_2\cdot + Py \rightleftharpoons RO_2^- \cdot Py^+$$

BOOZER et HAMMOND ([12]) ont émis l'hypothèse générale selon laquelle la formation rapide et réversible de complexes, par transfert de charge entre des sels inhibiteurs et les radicaux aralkylperoxy, expliquait la majorité des inhibitions.

L'action inhibitrice des amines tertiaires est néanmoins assez limitée : elle ne se manifeste que par un allongement de la période d'induction ; la présence d'amines tertiaires est souvent sans action sur une réaction en marche. Seuls les phénols facilement oxydables (ex : naphtols, hydroquinone) ont une action inhibitrice effective.

Nous voyons donc que les inhibiteurs et les catalyseurs jouent souvent un rôle parallèle sur une réaction d'autoxydation, et que souvent, la dualité de ces actions est observée pour une même substance ; il est alors difficile de définir où s'arrête son rôle inhibiteur et où commence son rôle de catalyseur.

B - *PHASE DE PROPAGATION*

Dans la phase de propagation, deux réactions principales ont lieu : addition de l'oxygène sur R° et coupure de la liaison R-H d'une molécule d'hydrocarbure par le radical peroxydique formé à partir de R° .

La seconde réaction est beaucoup plus lente que la première, c'est donc elle qui imposera sa vitesse à cette étape de l'autoxydation.

La réaction la plus importante sera donc l'arrachement d'un hydrogène particulier du carbure, par le radical ROO° ; la réactivité de ce radical varie peu avec la nature de R° ([13]), nous verrons plus loin qu'il faut néanmoins faire quelques distinctions parmi ces radicaux

La mobilité de l'hydrogène, donc la fragilité de la liaison R-H, est déterminée par la structure du reste de la molécule, c'est-à-dire par la structure du radical auquel donnera naissance la scission de cette liaison. En général, si les facteurs électroniques et stériques favorisent la stabilité du radical R°, il s'en suivra une vitesse de réaction accrue.

La stabilité de R° n'entre pas seule en jeu ; il faut considérer également l'état de transition lorsque les deux réactifs RH et ROO° se trouvent en présence. Nous verrons que l'effet polaire des substituants agit sur le complexe activé

C - *PHASE DE TERMINAISON*

La terminaison peut s'effectuer de manières différentes :

$$2R^{\cdot} \longrightarrow R\text{-}R \quad (a)$$
$$2ROO^{\cdot} \longrightarrow ROOR + O_2$$
$$ROO^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow ROOR$$
$$R^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow RH + R\,(-H)$$
$$ROO^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \longrightarrow ROH + O_2$$

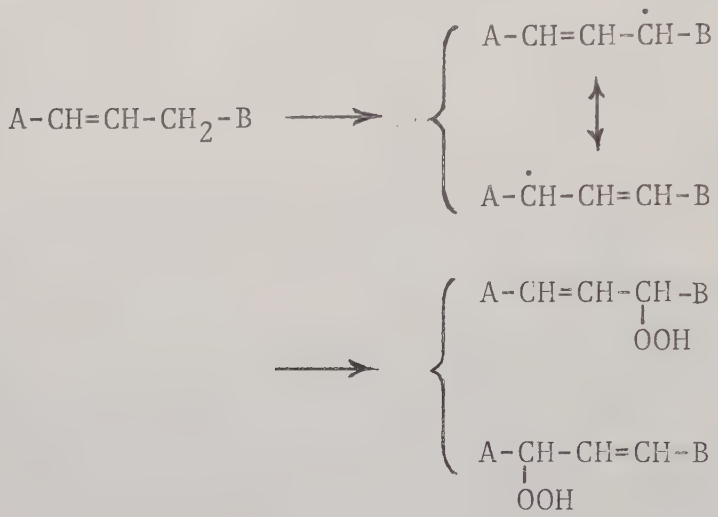
Le couplage radicalaire selon (*a*) est peu probable, le radical R· ayant plutôt tendance à fixer très rapidement une molécule d'oxygène pour donner $RO_2^{\cdot}$ sauf si R· est fortement stabilisé par résonance. Pourtant, dans des cas particuliers, on observe un couplage facile : l'autoxydation de paranitrotoluènes substitués conduit à des dérivés du dibenzyle et du stilbène ([14]). Par contre, ROBERTSON et WATERS ([15]) ne réussirent pas à isoler des dérivés du ditétralyle dans les produits d'oxydation de la tétraline.

POINT D'ATTAQUE DE L'OXYDATION

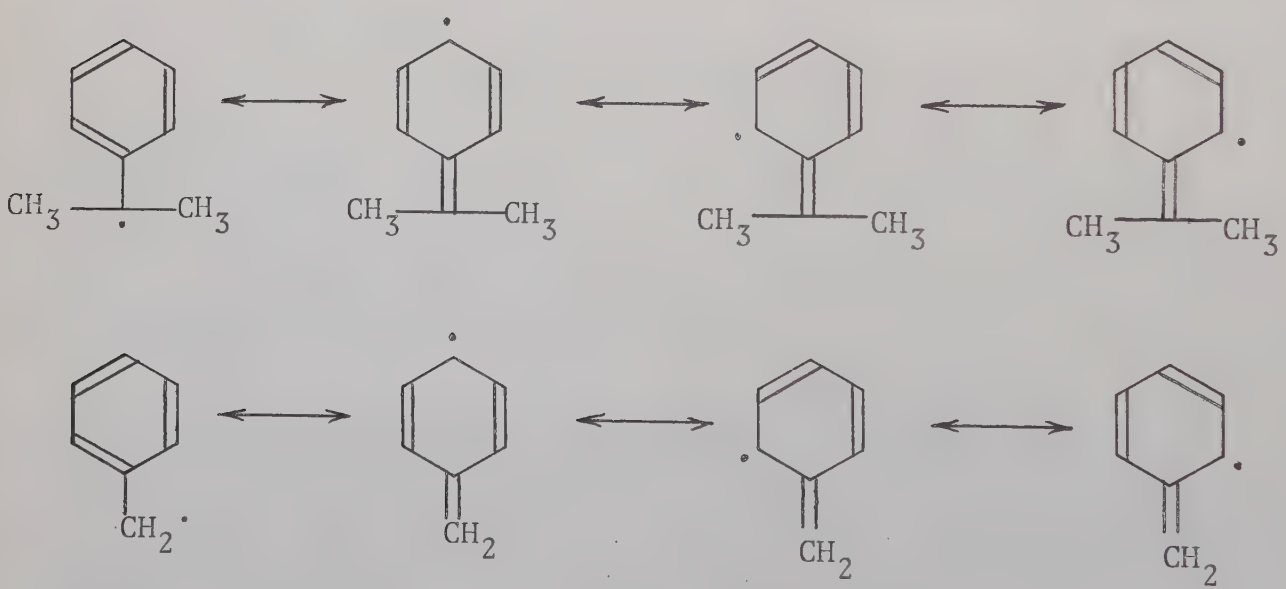
L'attaque oxydante a lieu à l'endroit où la liaison CH est la plus faible. WALSH ([16]) a montré que la liaison tertaire est attaquée de préférence à la secondaire et à la primaire. D'autre part, l'attaque la plus facile d'une oléfine se situe en α de la double liaison, et celle d'un carbure alkylaromatique en α du noyau benzénique.

La stabilité du radical R· est accrue par la résonance. Par exemple dans le cas de composés oléfiniques, l'enlèvement d'un hydrogène en α de la double liaison donnera lieu à la formation d'un radical dont l'électron célibataire sera délocalisé.

On constate ainsi que le cyclohexène s'oxyde beaucoup plus vite que le cyclohexane. Dans les systèmes oléfiniques cette délocalisation peut conduire à des hydroperoxydes isomères ([4]):



Dans les carbures alkylaromatiques, la délocalisation de l'électron célibataire est favorisée par une structure plane. Ainsi, dans le cas du cumène et du toluène, on peut imaginer les formules limites suivantes :



On peut expliquer ainsi la difficulté d'oxydation particulière des dérivés ortho-substitués du cumène. Dans le cas du toluène cet effet sera moins sensible en raison du faible volume des hydrogènes du CH_2.

De nombreux exemples d'autoxydation comparée de dérivés ortho et para substitués du toluène et du cumène indiquent, selon le cas, que le dérivé ortho ne s'oxyde pas du tout, ou du moins à une vitesse beaucoup plus faible que le dérivé para : par exemple, l'oxydation d'un mélange d'ortho et de para bromotoluène à 120-140° en présence de stéarate de cobalt ([18]) ne conduit qu'à l'acide para bromobenzoïque. De la même manière, il a été constaté que l'orthoxylène ([19]), l'orthocymène ([20]), réagissent beaucoup moins facilement que leur isomère para.

Un autre aspect de l'effet stérique a été mis en évidence par RUSSEL ([21]) : deux dérivés très voisins devraient s'oxyder à la même vitesse, mais si la conformation de l'un d'eux favorise une tension moindre dans le radical intermédiaire, sa réactivité sera supérieure : c'est le cas du phénylcyclopentane I qui est 5 fois plus réactif que le phénylcyclohexane II .

I > II

La molécule I a son cycle en C_5 beaucoup plus contraint que le cycle en C_6 de II, et inversement, le radical formé par enlèvement d'hydrogène est plus stable dans le cas d'un cycle en C_5 que dans le cas d'un cycle en C_6 ; d'où l'explication des réactivités très différentes des hydrocarbures correspondants.

L'effet stérique peut influer sur la vitesse de réaction par un simple effet d'écran : un groupement volumineux peut

gêner l'approche du radical peroxydique de la liaison CH la plus mobile.

Dans certains cas, on a constaté également une différence de réactivité de deux isomères très voisins : c'est le cas des cis et trans pinanes ([22]) ainsi que celui des cis et trans décalines ([23]).

STRUCTURE ET REACTIVITE

RUSSEL a mis en évidence l'influence d'un effet polaire dans l'autoxydation des carbures alkylaromatiques ([21]). Il a montré que les constantes de vitesse de propagation K_x, des dérivés méta-et para-substitués du cumène et du toluène, suivaient une loi du type :

$$\log_{10} \frac{K_x}{K \text{ cumène}} = \rho \sigma$$

ρ et σ sont les facteurs définis par HAMMETT ([24]) à partir des constantes d'ionisation des acides benzoïques méta- et para-substitués.

Pour des cumènes et des toluènes monosubstitués, par un substituant ne réagissant pas avec l'oxygène, RUSSEL obtient une relation linéaire avec :

$\rho = -0,43$ pour les dérivés du cumène
$\rho = -0,6$ pour les dérivés du toluène.

Cette relation ne s'applique qu'à un effet polaire pur, c'est-à-dire non perturbé par un effet stérique ou de mélange.

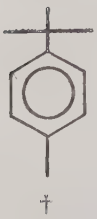
En partant des données expérimentales, RUSSEL a chiffré la réactivité des hydrogènes placés en α d'un noyau benzénique.

Exemples :

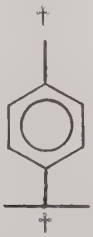
cumène réactivité : 1 (référence)

toluène 0,075

p-t-bu cumène 1,20

p-t-bu toluène  0,14

Dans le cas du paracymène, les réactivités calculées pour les deux points d'attaque devraient être :

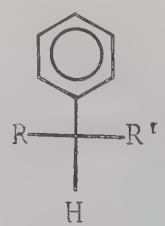
 0,11

1,19

En fait, il y a compétition entre les deux sites et ces valeurs sont différentes des valeurs expérimentales.

Le signe de ρ, négatif, indique que les substituants attracteurs d'électrons ($\sigma > 0$) diminuent la réactivité, tandis que les donneurs ($\sigma < 0$) augmentent la réactivité vis-à-vis des radicaux peroxy.

RUSSEL a étudié également l'effet d'un substituant placé sur le carbone supportant l'hydrogène actif, par exemple :



Dans un dérivé du toluène, la substitution d'un hydrogène du CH_3 par un méthyle augmente considérablement la réactivité de ceux qui restent (nous passons d'un carbure primaire à un secondaire). Les groupements méthyles sont répulseurs d'électrons et en même temps favorisent la stabilisation par résonance. Il en est de même si on substitue un H en α par un groupe benzyloxy qui lui, a un pouvoir répulseur beaucoup plus marqué ; l'éther dibenzylique est effectivement d'une très forte réactivité vis-à-vis de l'oxygène.

Deux facteurs entrent donc en jeu, mais nous allons voir qu'ils n'agissent pas forcément dans le même sens.

SZWARC ([25]) a montré que les substituants p-NO_2, p-CN, p-Cl, p-Br augmentent la stabilité des radicaux benzyliques, bien qu'ils diminuent la réactivité des toluènes substitués envers les radicaux peroxy. De plus, SZWARC([25]) a également montré que l'énergie de la liaison C-Br, dans les bromures de benzyle substitués, était indépendante de la nature des substituants. Il semble donc que l'effet polaire n'intervienne qu'au niveau de l'état de transition, puisqu'il est sans effet, ni sur la force de la liaison CH, d'une part, ni sur la stabilité du radical formé d'autre part.

KOOYMAN ([26]) a essayé de relier la grandeur de l'effet polaire, dans les réactions de substitution, à l'électronégativité du radical attaquant ; sur cette base il avait prévu $\rho = -2$ pour la réaction d'un radical ROO. sur un toluène ou un cumène substitué ; expérimentalement RUSSEL ne trouve néanmoins que le quart de cette valeur.

L'état de transition peut être considéré comme intermédiaire entre 3 formules limites ([21]) :

$$R : H.\ X \longleftrightarrow R^+ .H^- :X \longleftrightarrow R.\ H:\ X$$

I II III

L'effet polaire aura une grande importance si l'état de transition est proche de la formule II ; au contraire il sera peu important dans III.

III < I < II

Plus le réactif attaquant X. est électronégatif, plus l'état de transition sera proche de la forme II, et plus l'effet polaire sera donc important. Si X. est peu électronégatif, ce sera la formule III qui prédominera et l'effet polaire sera peu important.

Comparativement à d'autres réactions de substitution du même type, l'autoxydation est peu affectée par l'effet polaire :

Autoxydation	ρ = -0,4 à -0,6	
Bromation des toluènes	ρ = -0,5	([27])
Chloration des toluènes	ρ = -0,76	([28])
Attaque par les radicaux NBS	ρ = -1,55	([29])
	ρ = -1,38	([30])

La grandeur relative de l'énergie d'activation entre également en jeu : plus elle est élevée, moins sont importants les effets polaires et de ce fait la stabilité des produits engendrés est prédominante.

OXYDATION DE MELANGES DE CARBURES

Reprenons la suite des réactions proposées par BOLLAND ([31]) dans le cas de l'autoxydation d'un carbure.

$$\text{initiateur} \xrightarrow{k_i} R.$$

$$R. + O_2 \longrightarrow RO_2.$$

$$RO_2. + RH \xrightarrow{k_p} RO_2H + R.$$

$$2\ RO_2. \xrightarrow{k_t} X \quad \text{(non radicalaire)}$$

A 1'équilibre, en supposant la concentration en radicaux libres constante, la vitesse de réaction peut s'écrire :

$$V = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left[RH\right] (2eki \left[cat.\right])^{1/2} \qquad (A)$$

k_p = constante de vitesse de propagation

k_t = constante de vitesse de terminaison

k_i = constante de vitesse d'initiation

e = efficacité du catalyseur

(RH)= concentration en carbure

(cat)= concentration en catalyseur

Si V_i est la vitesse d'initiation (V_i= 2eki [cat.]), l'équation A devient :

$$V = Vi \cdot K_p \cdot K_t^{-1/2} \left[RH\right] \qquad (B)$$

Si nous oxydons un mélange de deux carbures R_1H et R_2H, le schéma général devient :

Initiation :

$$In. \longrightarrow R_1. \ , \ R_2. \xrightarrow{O_2} R_1O_2., \ R_2O_2. \qquad Vi$$

Propagation :

$R_1O_2\cdot + R_1H \longrightarrow R_1OOH + R_1\cdot \qquad k_{11}$

$R_1O_2\cdot + R_2H \longrightarrow R_1OOH + R_2\cdot \qquad k_{12}$

$R_2O_2\cdot + R_1H \longrightarrow R_2OOH + R_1\cdot \qquad k_{21}$

$R_2O_2\cdot + R_2H \longrightarrow R_2OOH + R_2\cdot \qquad k_{22}$

Terminaison :

$R_1O_2\cdot + R_1O_2\cdot \longrightarrow X \qquad k_{t11}$

$R_1O_2\cdot + R_2O_2\cdot \longrightarrow Y \qquad k_{t12}$

$R_2O_2\cdot + R_2O_2\cdot \longrightarrow Z \qquad k_{t22}$

L'équation de vitesse B devient alors [32] :

Equation(C)

$$V = \frac{Vi^{1/2}\,(k_{21}k_{11}\,[R_1H]^2 + 2\,k_{12}k_{21}[R_1H][R_2H] + k_{22}k_{12}[R_2H]^2)}{(k_{t11}k^2_{21}[R_1H]^2 + 2\,k_{t12}k_{12}k_{21}[R_1H][R_2H] + k_{t22}k^2_{12}\,[R_2H]^2)^{1/2}}$$

Cette équation est également l'expression de la vitesse d'oxydation d'une molécule possédant deux points d'attaque possibles.

BOLLAND [31] admet que la vitesse globale d'oxydation est la somme des vitesses d'oxydation de chacune des molécules prises séparément ; ceci revient à dire que tous les radicaux peroxydiques ont la même réactivité, quelle que soit leur structure.

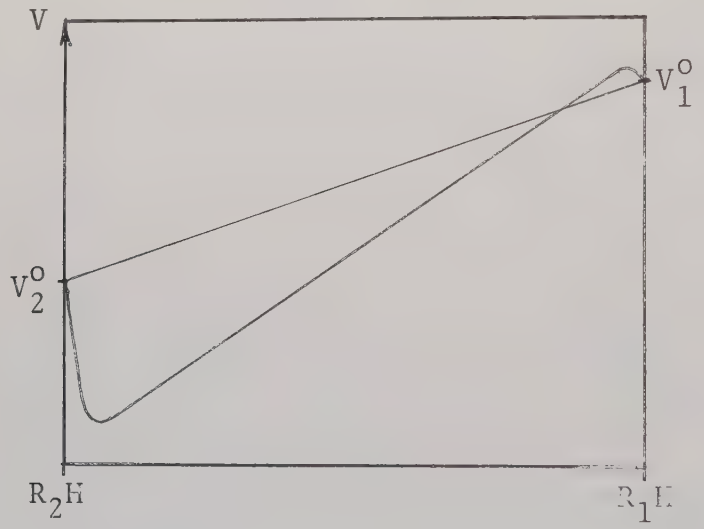
En fait, cette hypothèse est fausse car pour des mélanges de carbures différents (primaire + tertiaire par exemple), les vitesses d'oxydation ne sont pas additives [21]. Par exemple : une faible quantité de tétraline ajoutée à du cumène diminue la vitesse d'oxydation du mélange,

bien que la réactivité du cumène soit inférieure à celle de la tétraline. Il se forme beaucoup plus de radicaux tétralyl-peroxy que de cumyl-peroxy dans le milieu ; la vitesse d'oxydation, inférieure à celle que l'on attend, s'explique uniquement par le fait que les radicaux tétralyl-peroxy ont une constante de rupture supérieure à celle des radicaux cumyl-peroxy. Les radicaux tétralyl-peroxy captent plus facilement les radicaux cumyl-peroxy du milieu, par rupture croisée, qu'ils ne réagissent sur le cumène ; la concentration en radicaux libres diminue et corrélativement la vitesse d'oxydation diminue aussi.

Le même phénomène s'observe quand on ajoute du toluène à du cumène et, d'une manière générale, un carbure "primaire" (c'est-à-dire possédant un CH primaire actif) ou "secondaire" à un carbure "tertiaire". Au contraire, si on mélange deux carbures de la même catégorie, on observe l'additivité de leur vitesse d'oxydation propre. Ainsi RUSSEL ([21]) a étudié des mélanges binaires de cumène et de p-bromo, p-isopropyl, p-tertiobutyl, p-nitro-cumène et il a observé que la vitesse d'oxydation était proportionnelle à la concentration en l'un des deux carbures. Il en a donc déduit que les radicaux cumyl-peroxy et les radicaux cumyl-peroxy para-substitués ont la même réactivité. Il avait également admis que "en absence de données contraires, tous les radicaux primaires et secondaires ont la même réactivité et disparaissent à la même vitesse". RUSSEL base son affirmation sur le fait que la chaîne Σ-C-O-O est suffisamment longue et dégagée stériquement, pour atténuer tous les effets électroniques et stériques dus à la structure de Σ. Pourtant, WALLING et Mc ELHILL ([33]) ont constaté que la para-substitution influe sur la réactivité des radicaux perbenzoïques.

Par l'étude des réactions compétitives ([34]a,b,c,d,e), ALAGAY, CLEMENT et BALACEANU ont montré qu'il fallait faire une distinction parmi les radicaux peroxydiques secondaires du point de vue de leurs constantes de terminaison. Ces auteurs ont oxydé des mélanges de carbures à différentes concentrations et ont pu déterminer les valeurs des constantes de rupture.

Considérons la courbe "vitesse d'oxydation en fonction de la fraction molaire pour des mélanges de cumène et de cyclohexène ([34]a) .



R_2H = cumène

R_1H = cyclohexène

Reprenons l'équation C, la pente de la tangente à la courbe au voisinage de R_1H pur s'exprime par :

$$\frac{dV}{d(R_2H)} = \frac{V_1^o k_{12}}{k_{11}} \left(2 - \frac{k_{t12} k_{11}}{k_{t11} k_{21}}\right)$$

$$= \underbrace{\frac{V_1^o k_{12}}{k_{11}} \left(1 - \frac{k_{t12}\, k_{11}}{k_{t11}\, k_{21}}\right)}_{\frac{dV_1}{d(R_2H)}} + \underbrace{V_1^o \frac{k_{12}}{k_{11}}}_{\frac{dV_2}{d(R_2H)}} \qquad (D)$$

$$\frac{dV}{d(R_2H)} = \frac{dV_1}{d(R_2H)} + \frac{dV_2}{d(R_2H)}$$

Les auteurs font 2 hypothèses :

1°) Les radicaux peroxy ont la même réactivité du point de vue propagation :

d'où : $\frac{k_{11}}{k_{21}} \neq 1$

2°) Les constantes de ruptures croisées ont une valeur intermédiaire entre les constantes de rupture de radicaux de même espèce, c'est-à-dire : $k_{t22} < k_{t12} < k_{t11}$

d'où : $\frac{dV}{d(R_2H)} = V_1^o \frac{k_{12}}{k_{11}} \left(1 - \frac{k_{t12}}{k_{t11}} \right) + V_1^o \frac{k_{12}}{k_{11}}$

L'addition d'une faible quantité de carbure R_2H dont la constante de rupture est inférieure à celle du carbure R_1H conduit toujours à une accélération de la vitesse globale d'oxydation (exemple : addition de cumène à du cyclohexène ou de la tétraline), même si la vitesse d'oxydation propre du carbure R_2H est inférieure à celle de R_1H .

Inversement, l'addition d'un carbure R_1H dont la constante de rupture est très supérieur à celle de R_2H, même si sa vitesse d'oxydation est elle-même plus élevée, conduit à une diminution de la vitesse d'oxydation du mélange.

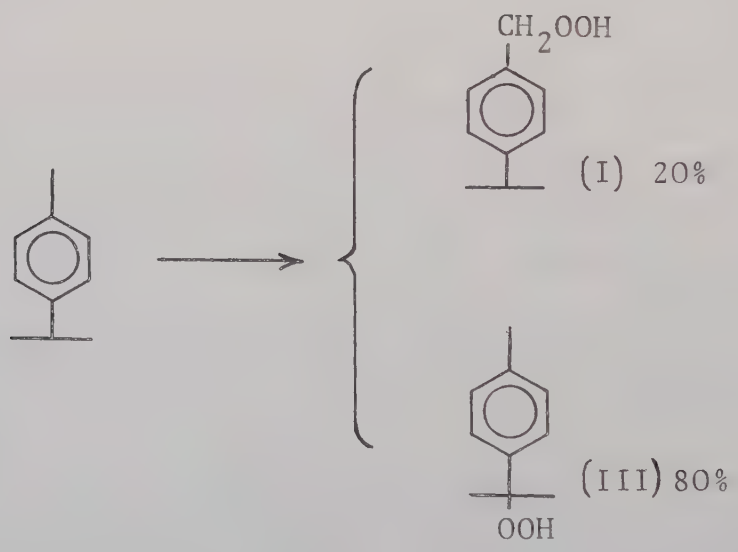
RESULTATS CONCERNANT L'AUTOXYDATION DU PARACYMENE ET DE CARBURES SIMILAIRES

L'autoxydation du paracymène a fait l'objet de nombreuses publications ; HELBERGER, REBAY et FETTBACK ([35]) ont été les premiers à étudier les produits d'autoxydation du paracymène en présence de lumière U.V. Ils ont isolé le sel de

sodium de l'hydroperoxyde par précipitation à l'aide d'une solution aqueuse de soude. Les auteurs ont attribué à cet hydroperoxyde la structure (III), bien que du cuminaldéhyde fût isolé après décomposition du sel de sodium dans l'eau bouillante.

LORAND ([36]) obtint d'autre part, en réduisant l'hydroperoxyde obtenu par oxydation du paracymène en présence d'alcali aqueux, 90% de paracyménol-8 et 10% de p-méthylacétophénone. Il semblerait donc qu'il n'y ait pas formation d'hydroperoxyde primaire dans les conditions énoncées.

SERIF, HUNT et BOURNS ([37]), en se rapportant à ces deux exemples, semble-t-il contradictoires, analysèrent d'une manière rigoureuse les produits de réduction des oxydats obtenus dans les mêmes conditions que ([35]) et ([36]) et ils ont montré que deux hydroperoxydes se formaient : l'un primaire, l'hydroperoxy-7 paracymène (20%) (I) et l'autre tertiaire l'hydroperoxy-8 paracymène (80%) (III).



SERIF et ses collaborateurs ont montré que ces proportions étaient pratiquement indépendantes des conditions opératoires, c'est-à-dire, en présence d'U.V. ou en émulsion, à 60 ou 85°

Plus récemment, l'autoxydation du paracymène a été reprise par BOARDMAN ([38]).

Selon cet auteur, le produit principal de cette autoxydation est l'hydroperoxyde tertiaire (III), accompagné de l'hydroperoxyde primaire (I), de p-méthylacétophénone et de paracyménol-8.

L'hydroperoxyde primaire est le sous-produit le plus important. Il a été isolé par chromatographie sur alumine. Sa formation peut s'expliquer en faisant intervenir une co-oxydation : un radical peroxydique tertiaire ROO. peut enlever un hydrogène à un carbone primaire R'H ; le radical primaire obtenu suit alors le processus normal de réaction en chaîne :

$$ROO. + R'H \longrightarrow ROOH + R'. \qquad k_5$$

$$R'. + O_2 \longrightarrow R'OO. \qquad k_6$$

$$R'OO. + RH \longrightarrow R'OOH + R. \qquad k_7$$

La vitesse de formation de (I) peut s'exprimer par :

$$\frac{d\,[R'OOH]}{dt} = \frac{k_7}{k_5} \cdot \frac{d[ROOH]}{dt}$$

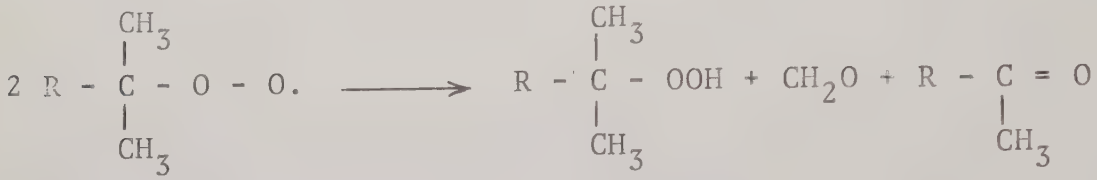
Ceci explique le rapport constant, déjà observé par SERIF et ses collaborateurs, entre les concentrations des deux hydroperoxydes ([37]).

La formation du paracyménol-8 résulterait d'un mécanisme de transfert radicalaire :

$$R. + ROOH \longrightarrow ROH + RO.$$

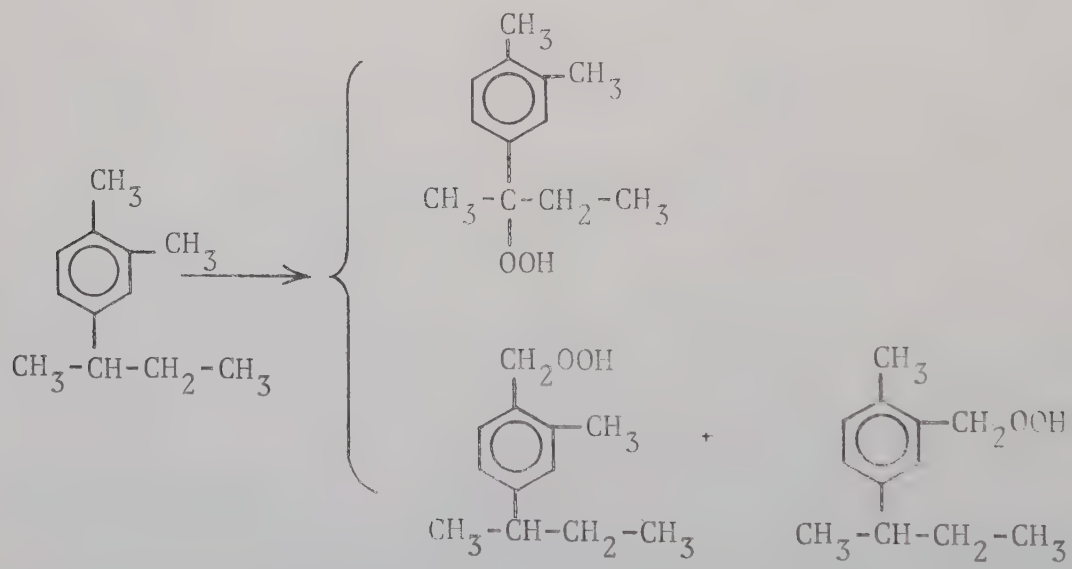
$$RO. + RH \longrightarrow ROH + R.$$

BOARDMAN suggère enfin que la para-méthyl acétophénone peut prendre naissance lors de la phase de terminaison de la chaîne selon le processus suivant :



FEDOROVA ([39]) a autoxydé le paracymène à 110° en présence de résinate de manganèse. Il trouve les mêmes produits d'oxydation mais en plus le para isopropylbenzaldéhyde.

De nombreux carbures alkylaromatiques, dont la structure est proche du paracymène, ont également été autoxydés en présence de différents catalyseurs . En particulier MALGANOVA ([40]) a oxydé le sec. butyl-4 O-xylène. Il a mis en évidence la formation de 3 hydroperoxydes :



Le groupe méthyle le plus actif est celui qui est situé en para du groupement butyle secondaire. La substitution en para par un groupe alkyle apporte un effet polaire

beaucoup plus important qu'en méta, c'est pourquoi ce méthyle est plus réactif.

COMPARAISON DU PARACYMENE AVEC LES TOLUENE ET CUMENE

RUSSEL avait déjà remarqué ([21]) que la vitesse d'oxydation du paracymène était peu différente de celle d'un mélange équimoléculaire de toluène et de cumène. Plus récemment, GADELLE ([41]), a émis l'hypothèse selon laquelle le mélange d'une molécule de paracymène et d'une molécule de benzène était équivalent au mélange d'une molécule de cumène et d'une molécule de toluène.

Il en déduit les pourcentages théoriques d'hydroperoxydes primaire et tertiaire du paracymène. Cet auteur, dans son hypothèse, ne tient pas compte de l'activité accrue de l'isopropyle du paracymène par rapport à celui du cumène, et du méthyle par rapport à celui du toluène. Comme ces interférences sont du même ordre de grandeur, le rapport des quantités d'hydroperoxydes formés est approximativement le même.

Nous proposerons une autre hypothèse qui tiendra compte de l'influence mutuelle des substituants.

DECOMPOSITION DES HYDROPEROXYDES

4 modes de décomposition d'un hydroperoxyde sont à envisager :

1°) Décomposition radicalaire
2°) Décomposition par un catalyseur acide
3°) Décomposition par une base
4°) Décomposition par des catalyseurs métalliques.

1°) Décomposition radicalaire

La chaleur provoque la décomposition de l'hydroperoxyde selon un processus radicalaire, par scission de la liaison O-O :

$$ROOH \longrightarrow RO. + OH.$$

Si la réaction a lieu en présence de carbure, au cours de l'autoxydation par exemple, il y a formation d'alcool :

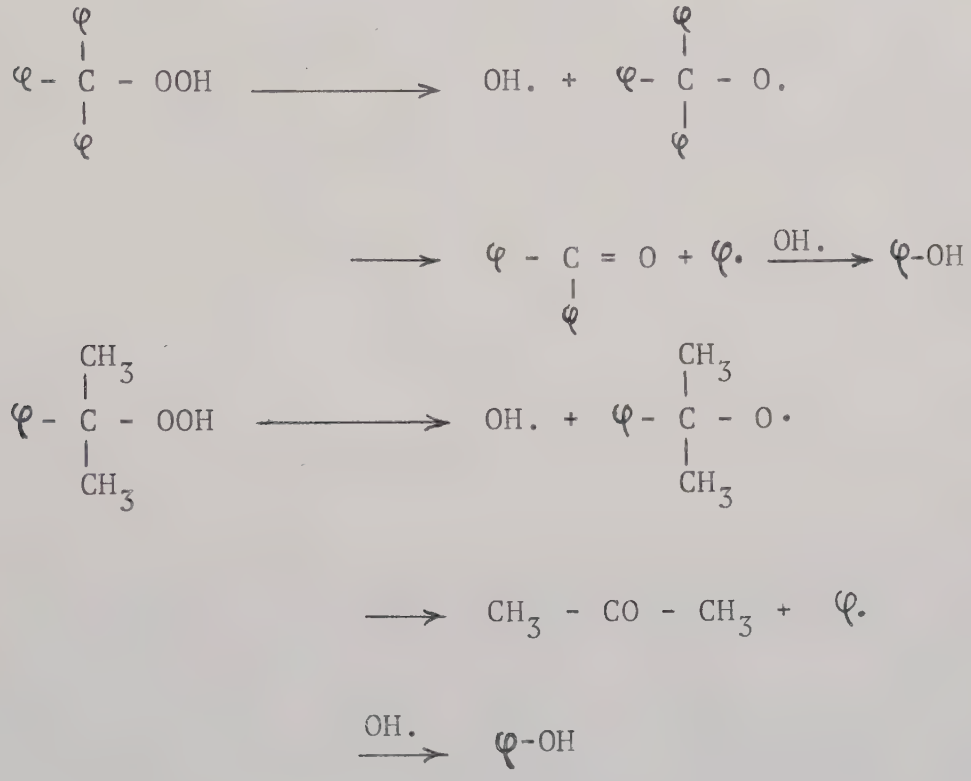
$$RO. + RH \longrightarrow ROH + R.$$

La stabilité à la chaleur d'un hydroperoxyde est en liaison avec sa facilité de formation : ainsi un hydroperoxyde tertiaire est beaucoup plus stable que ne l'est un primaire. La conjugaison avec une double liaison ou un noyau aromatique accroît également la stabilité : ainsi l'hydroperoxyde de cyclohexényle est stable à l'état pur, alors que l'hydroperoxyde de cyclohexyle n'est connu qu'en solution.

Les hydroperoxydes tertiaires peuvent donner, suivant la température, un alcool ou une cétone. Ainsi, celui de tertiobutyle se décompose à 160° pour donner l'alcool

butylique ([42]) et à 250° pour donner de l'acétone ainsi que de faibles quantités de méthanol, d'eau et de formaldéhyde. En général, la scision initiale de la liaison O-O est suivie de celle d'une liaison C-C, située sur le carbone en α de l'oxygène.

Exemples :



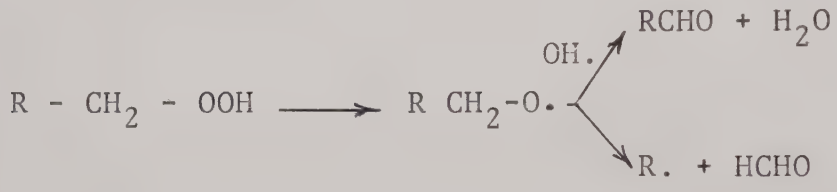
Les hydroperoxydes secondaires peuvent se décomposer de différentes façons : suivant les conditions, le produit principal est la cétone, l'alcool ou des produits résultant de la scission d'une liaison C-C.

Exemples :

La décomposition thermique des hydroperoxydes primaires conduit principalement à des aldéhydes.

$$R - CH_2 - OOH \longrightarrow RCHO + H_2O$$

La coupure de la liaison O-O peut conduire à la formation de formaldéhyde.

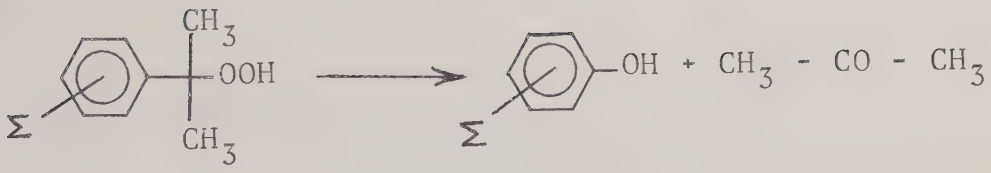


La formation de formaldéhyde au cours d'une autoxydation est l'indice de l'existence d'un hydroperoxyde primaire.

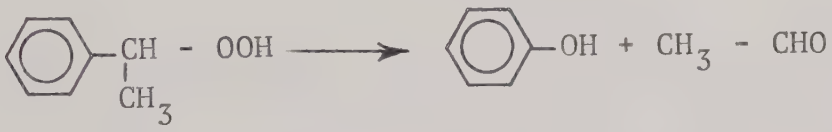
2°) *Décomposition acide*

HOCK et LANG ([43]) ont décrit la décomposition de l'hydroperoxyde de cumène par l'acide sulfurique. Ce procédé est utilisé à l'échelle industrielle pour préparer l'acétone et le phénol. Des phénols substitués peuvent être également préparés selon ce mode opératoire ([44]).

En présence d'acide sulfurique, un hydroperoxyde alkylaromatique tertiaire se scinde de la manière suivante :



Avec un hydroperoxyde secondaire, la réaction conduit au phénol et à l'acétaldéhyde ([45]).



La nature de l'acide diffère selon les procédés; ce peut être SO_4H_2 ([46]) ou PO_4H_3 ([47]) ou même SO_2 gazeux ([48]).

3°) *Décomposition basique*

A froid, les bases fortes agissent sur l'hydroperoxyde pour donner son sel de sodium, mais à chaud elles provoquent la décomposition pour donner un alcool ([49]). Certains hydroperoxydes sont même décomposés à la température ordinaire, comme l'hydroperoxy-3 cyclohexène avec formation de 80% de cyclohexène-1 ol-3.

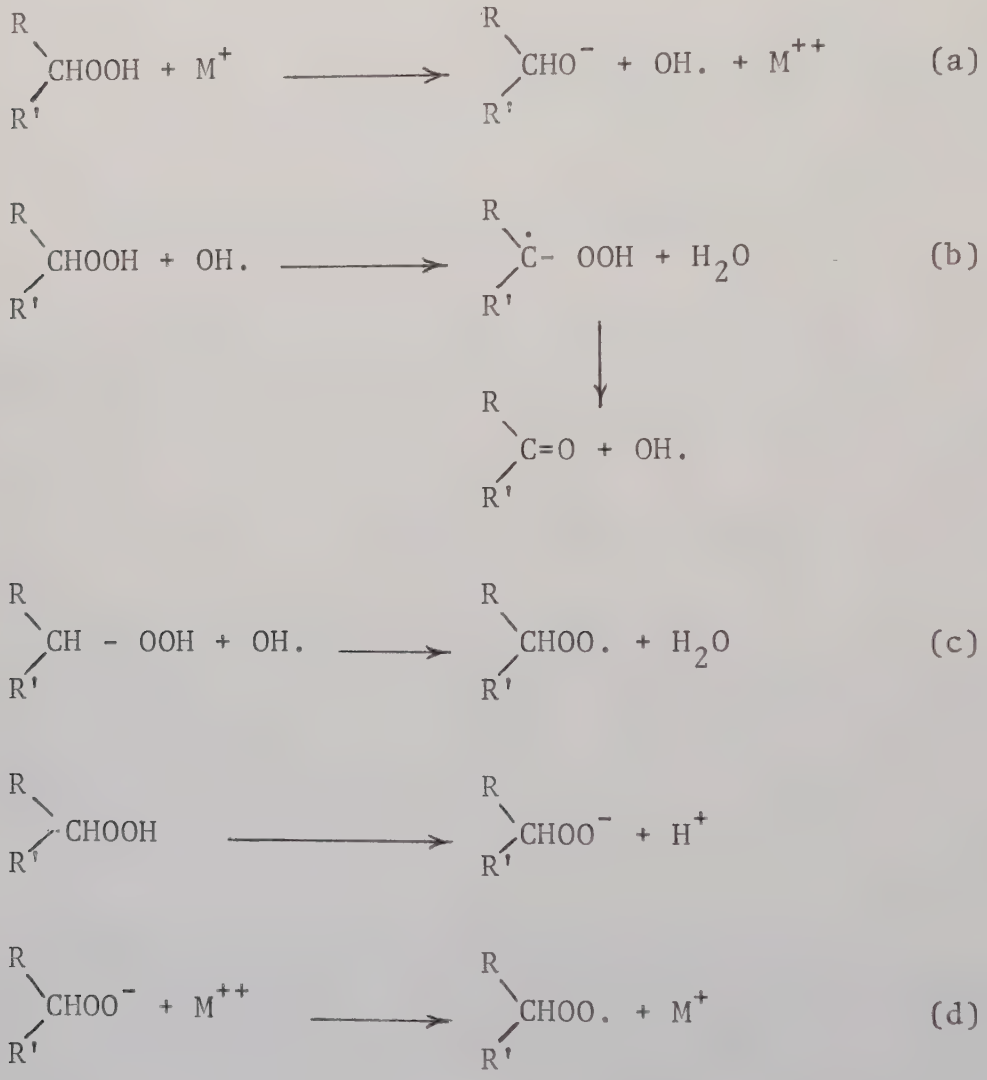
Au cours des autoxydations, les alcalis sont souvent qualifiés de "régulateurs" ; ils agissent certainement comme capteurs d'acides plutôt que comme catalyseurs alcalins.

4°) *Décomposition catalysée par les métaux*

Nous avons vu,dans le chapitre consacré aux catalyseurs métalliques,que les sels des métaux de transition

produisent des radicaux libres par décomposition partielle de l'hydroperoxyde.

Le mécanisme proposé par ROBERTSON et WATERS ([50]) est pour un hydroperoxyde secondaire :



L'équation (a) représente la scission de la liaison O-O donnant un ion et un radical par oxydation du cation métallique.(b) et (c) représentent les deux attaques possibles de l'hydroperoxyde par les radicaux OH. ;

ces deux réactions forment la propagation de la chaîne, mais (b) semble être la plus probable des deux. L'équation (d) montre la régénération du cation métallique réduit et explique pourquoi la décomposition de l'hydroperoxyde ne nécessite qu'une quantité très faible de catalyseur.

Cette suite de mécanismes rend compte de la formation d'une cétone, mais KARASCH et FONO ([51]) ont proposé une suite de réactions conduisant à un alcool et à un peroxyde, si la décomposition a lieu en présence d'un carbure.

$$ROOH + M^{+} \longrightarrow RO^{\cdot} + M^{++} + OH^{-}$$
$$RO^{\cdot} + R'H \longrightarrow ROH + R'^{\cdot}$$
$$R'^{\cdot} + ROOH \longrightarrow R'H + HOOR$$
$$ROOH + M^{++} \longrightarrow ROO^{\cdot} + M^{+} + H^{+}$$
$$ROO^{\cdot} + R'H \longrightarrow R'^{\cdot}HOOR$$
$$R'^{\cdot}HOOR + \text{oxydant} \longrightarrow R'OOR + (Ox + e^{-}) + H^{+}$$

L'oxydant peut être M^{++} ou un hydroperoxyde.

Les réactions décrites peuvent se produire, dans une certaine mesure, en l'absence de sels métalliques ; ceci a amené KARASCH et FONO à envisager un mécanisme où le seul rôle des sels métalliques était d'induire la réaction de décomposition. Mais dans le cas d'utilisation d'un catalyseur, la formation de sous-produits est cependant moins importante.

PREMIERE PARTIE

TECHNIQUES GENERALES ET MATIERES PREMIERES

CHAPITRE 1

TECHNIQUES GENERALES

TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

SPECTROMETRIE INFRAROUGE

Les spectres infrarouges ont été effectués sur un appareil PERKIN-ELMER Infracord type 137.

Les nombres d'onde indiqués, pour certaines bandes caractéristiques, ont été mesurés soit à l'état de film liquide, soit à l'état de pastille KBr pour les solides, sur un spectrophotomètre BECKMAN type IR-12 avec un pouvoir de résolution de 3 cm^{-1}.

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN A 60 A fonctionnant sur 60 MHz. Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone additionné de tétraméthylsilane (TMS) servant de référence interne. Les déplacements chimiques, δ , sont exprimés en p.p.m. par rapport au T.M.S. (δ=O).

SPECTROMETRIE DE MASSE

Les spectres de masse ont été effectués sur un spectromètre A.E.I. type MS 12 (70 eV, pouvoir de résolution : 3000). Les spectres de produits volatils ont été effectués sous forme gazeuse par l'intermédiaire du système d'introduction chaude ; les produits solides et non volatils, par l'intermédiaire du système d'introduction directe.

Les spectres publiés sont normalisés, mais non corrigés du carbone 13.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Cette technique a été utilisée pour vérifier la pureté des matières premières. Elle a permis également, dans certains cas, d'identifier et de doser les constituants de mélanges.

Les appareils utilisés ont été les suivants :
SHANDON type F.B.4 à ionisation de flamme (analytique)
VARIAN AEROGRAPH type 1520 à ionisation de flamme et catharomètre (analytique).

Nous avons disposé des colonnes suivantes :

Phase stationnaire	Support solide (granulométrie Mesh)	Taux d'imprégnation %	Désignation
Carbowax 20M	Chromosorb P 60/80	30	CX 20M
Succinate de diéthylène-glycol	Chromosorb W 80/100	20	D.E.G.S.
Versamid 900	Chromosorb W 60/80	20	V.D.

DISTILLATION PELLICULAIRE

La distillation pelliculaire consiste à évaporer le produit à distiller, réparti en couche mince, sur une paroi chauffée. Les vapeurs sont condensées sur une paroi réfrigérée, située à proximité. Le produit est réparti sur

la paroi chaude à l'aide d'une bande hélicoïdale en téflon, animée d'un mouvement de rotation ; la durée de contact avec cette paroi chaude étant très brève, le produit n'a pas le temps de se décomposer. Ce procédé convient très bien à la distillation d'hydroperoxydes à point d'ébullition élevé.

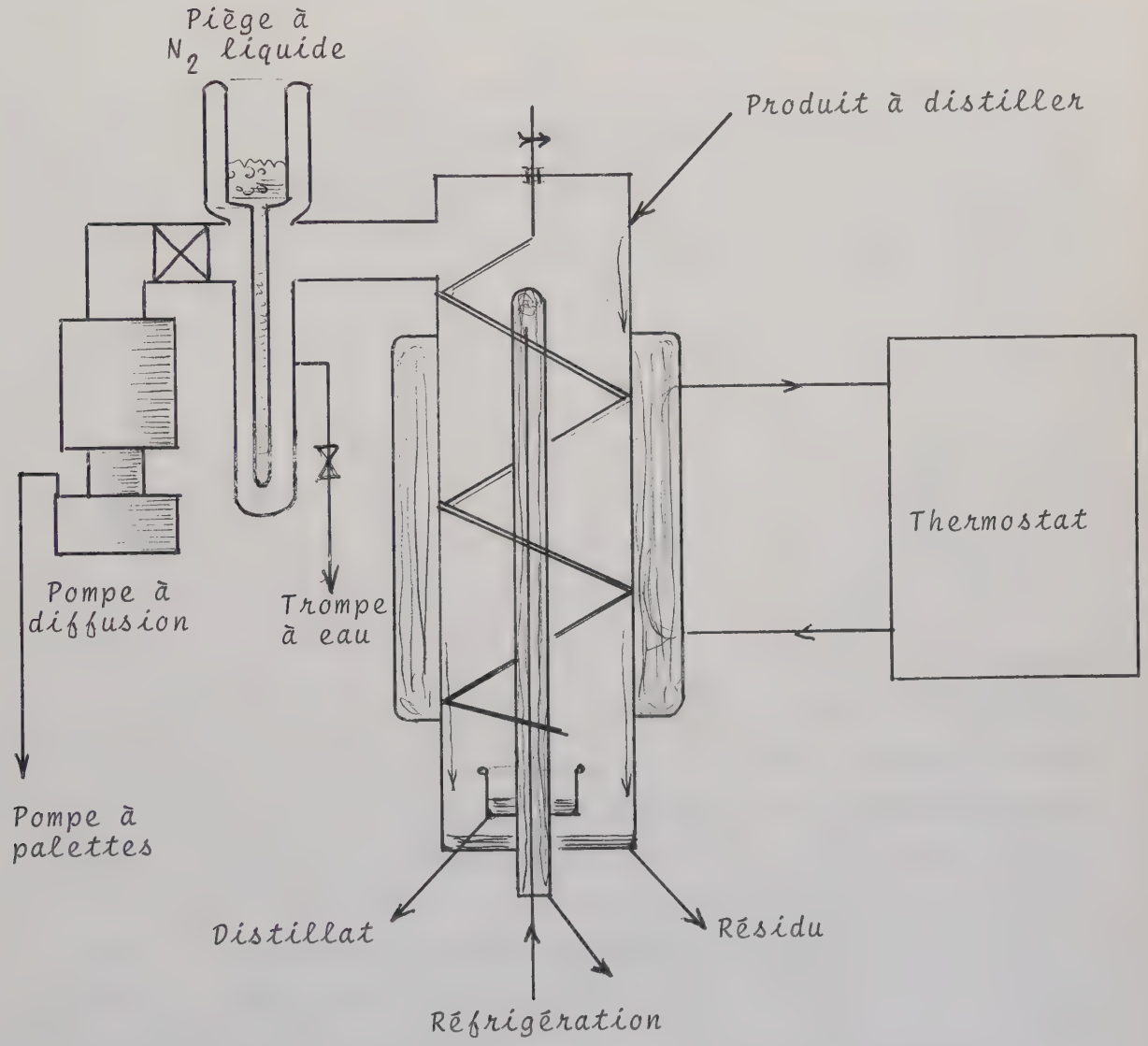


Figure I : Unité de distillation pelliculaire LEYBOLD

AUTOXYDATION : APPAREILLAGE ET MODES OPERATOIRES

I°) Appareil à barbotage d'oxygène

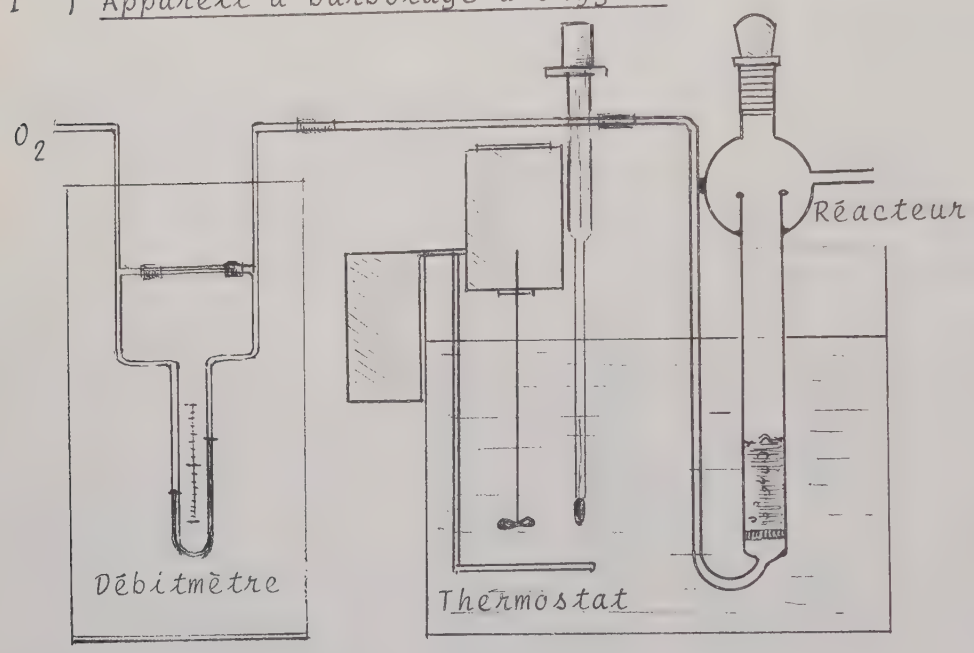


Figure 2

Le réacteur est constitué par un barboteur de 500 cm^3 dont le fond, en verre fritté, permet le passage de l'oxygène tout en supportant le liquide à autoxyder. Une variante (fig. 2) de ce type d'appareil permet d'autoxyder des quantités de produit de l'ordre de 5 g.

L'agitation du milieu est provoquée par le débit gazeux. Le barboteur est plongé dans un bain d'huile thermorégulé au $1/10^e$ de degré. Un débitmètre à capillaire placé en amont permet de mesurer la quantité d'oxygène admise dans l'appareil.

La valeur du débit d'oxygène, au-dessus d'une

certaine limite, n'a plus d'influence sur la vitesse d'oxydation. Nous avons choisi un débit de 30 l/heure par molécule de produit à autoxyder, afin de pouvoir éliminer des traces de produits légers, résultant d'une décomposition et pouvant inhiber la réaction. Des auteurs ([52]) ont montré que l'élimination de ces produits augmentait sensiblement la vitesse d'oxydation.

Mode opératoire : la principale difficulté est de connaître le moment exact du départ de la réaction. Pour ce faire, on place dans le réacteur 80% du produit à autoxyder et on chauffe jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint. On ajoute ensuite les 20% restant contenant le catalyseur. On attend que l'équilibre soit de nouveau établi puis on fait passer le courant d'oxygène. On considère cet instant comme point de départ de la réaction.

Des prélèvements sont effectués, à intervalles réguliers (10 minutes), afin de doser l'oxygène actif par la méthode à l'iode de Wheeler . Ces dosages nous permettent de tracer la courbe : indice de peroxyde en fonction du temps, afin de déterminer la vitesse de réaction.

Si on veut séparer l'hydroperoxyde formé ou préparer ses dérivés, il est nécessaire d'arrêter la réaction suffisamment tôt ; en effet la courbe d'oxydation présente un maximum et après ce maximum, la concentration en hydroperoxyde du milieu diminue très rapidement.

2°) *Appareil à agitation mécanique sous atmosphère d'oxygène*

Pour mesurer, de façon précise, les vitesses de réaction, il est nécessaire de connaître la quantité d'oxygène absorbée en fonction du temps. On est alors obligé

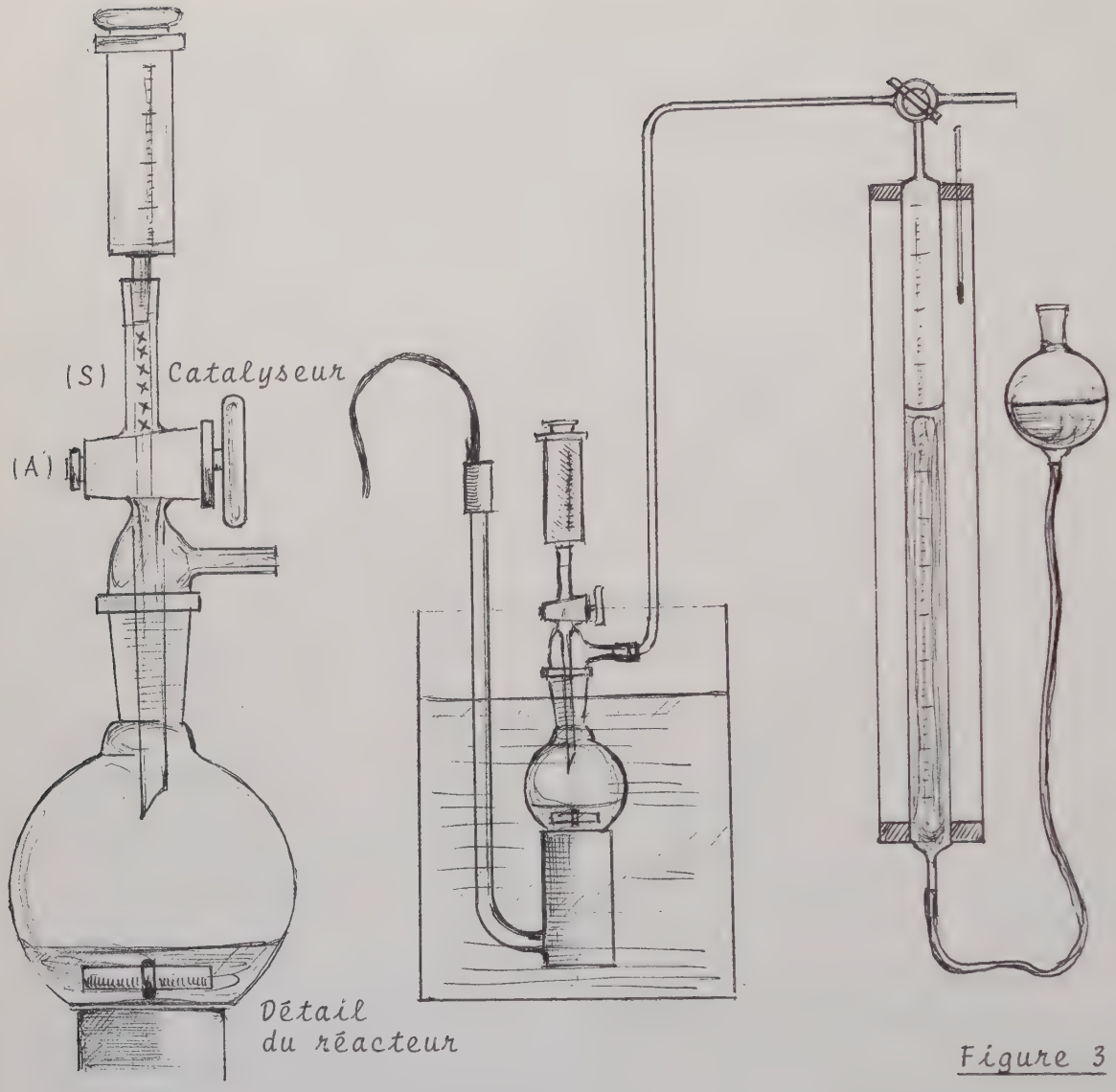


Figure 3

d'opérer à l'aide d'une burette à gaz, à pression constante. L'agitation doit alors être provoquée par un moyen externe.

Nous avons utilisé cette méthode dans le cas où l'azobisisobutyronitrile servait de catalyseur.

Le réacteur (fig.3) est un ballon de 50 cm^3, à fond plat, immergé dans un bain d'huile thermorégulé. Un dispositif permet d'injecter le catalyseur en suspension dans une partie du liquide à autoxyder. L'agitation du

milieu est provoquée par un barreau aimanté recouvert de téflon. Des tubulures capillaires conduisent à une burette à gaz contenant de l'huile de silicone.

L'injecteur est constitué par une seringue débouchant dans un tube de verre (S) contenant le catalyseur sous forme solide. Un robinet (A) met en relation ce sas avec le ballon.

Mode opératoire : on place dans le ballon une partie du produit à autoxyder. Le robinet A étant fermé, on introduit le catalyseur dans le sas S, puis on remplit la seringue avec le reste du produit. On adapte la seringue à S. On fait le vide dans l'appareil et on remplit d'oxygène. Le réacteur est ensuite disposé dans le bain d'huile.

Quand l'équilibre thermique est atteint, on met en route l'agitation. On ouvre A et on pousse le catalyseur dans le ballon à l'aide du liquide contenu dans la seringue ; la réaction démarre alors et on mesure le volume d'oxygène toutes les 30 secondes. Ce volume est ramené à 0° sous 760 mm de Hg.

La courbe, volume absorbé en fonction du temps, est ensuite établie.

La vitesse de réaction, considérée dans la 3ème partie, est la pente maximale présentée par cette courbe. En général, la vitesse est la plus grande au départ, mais parfois une période d'induction peut s'établir, retardant le démarrage de la réaction ; la courbe présente alors un point d'inflexion (fig.4).

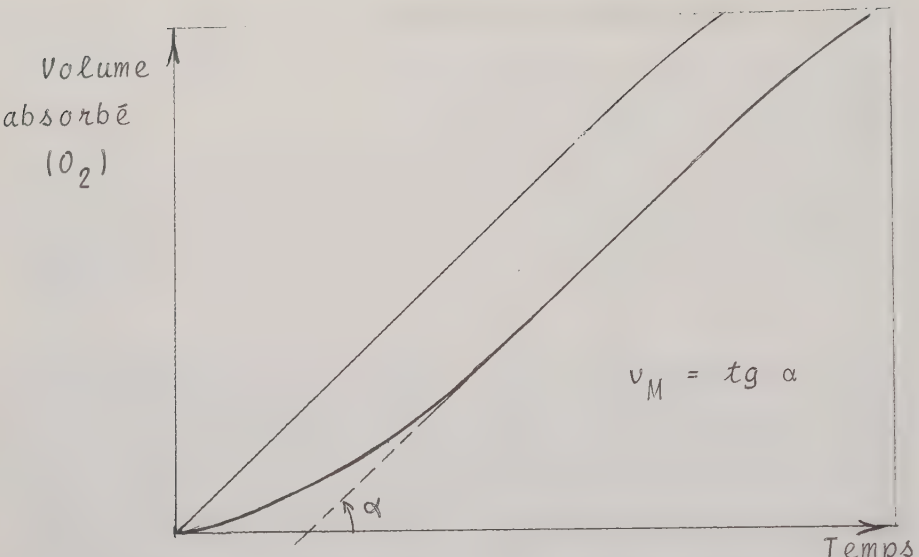


Figure 4

DOSAGE DES HYDROPEROXYDES

Nous avons utilisé la méthode de dosage de l'oxygène actif par IK décrite par WHEELER ([53]).

On prélève 0,2 g d'oxydat que l'on dilue dans 20 cm^3 d'un mélange de CH_3COOH et de $CHCl_3$ (3/2 en volume). On ajoute 2 cm^3 d'une solution de IK fraîchement préparée. Après agitation, le mélange est abandonné 15 minutes à l'obscurité. On ajoute 50 cm^3 d'eau, puis après avoir agité, on dose l'iode libéré par une solution d'hyposulfite 0,1N.

L'indice de peroxyde est le nombre de milliéquivalents d'oxygène actif contenus dans 1000 g d'oxydat ([5-]).

1 cm^3 de $Na_2S_2O_3$ de normalité n correspond à n milliéquivalents d'oxygène actif.

Soient : p le poids en grammes d'échantillon

v le volume en cm^3 de $Na_2S_2O_3$ de normalité n

L'indice de peroxyde sera :

$$IP = \frac{v, n \times 1000}{p}$$

Si M est la masse moléculaire d'un hydroperoxyde, son indice de peroxyde théorique sera :

$$IP_{th} = \frac{2 \times 10^6}{M}$$

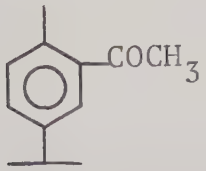
S'il se forme, au cours de l'autoxydation un hydroperoxyde bien défini, le pourcentage pondéral en hydroperoxyde sera :

$$\text{Hydroperoxyde } \% = \frac{IP}{IP_{th}} \times 100$$

CHAPITRE II

PREPARATION DES MATIERES PREMIERES

ACETYL-2 PARACYMENE I



Divers auteurs ont décrit l'acétylation du paracymène selon la méthode de FRIEDEL et CRAFTS. LACOURT ([55]) a utilisé le chlorure d'aluminium comme catalyseur et a opéré à basse température, mais NIGHTINGALE et SHACKLEFORD ont montré qu'il se formait, à côté de l'acétyl-2 paracymène, de la méthyl-2 isopropyl-4 acétophénone. En utilisant un catalyseur moins actif, tel que le chlorure ferrique, ces auteurs n'ont isolé que l'acétyl-2 paracymène. LALANDE et PILLION ([56]) ont confirmé que l'acétylation du paracymène, en présence de chlorure ferrique à 0°, dans le sulfure de carbone, conduisait à l'acétyl-2 paracymène exempt d'acétyl-3 paracymène.

Dans un ballon muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux connecté à un système d'absorption des vapeurs chlorhydriques, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on introduit 244 g (1,5 mole) de chlorure ferrique anhydre que l'on recouvre immédiatement de 400 cm^3 de sulfure de carbone préalablement séché sur chlorure de calcium. En maintenant la température aux environs de 0°, on ajoute goutte à goutte un mélange de 62 g (1 mole) de chlorure d'acétyle et de 134 g (1 mole) de paracymène. Le produit de la réaction est abandonné une journée à température ambiante puis hydrolysé sur de la glace. Après extraction à l'éther, on lave deux fois avec un litre d'eau, on sèche sur Na_2SO_4,

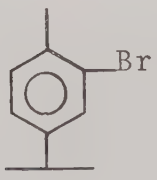
puis on élimine les solvants au bain-marie sous vide partiel. La distillation sous pression réduite (0,5 mm) donne un produit coloré et un résidu très visqueux. Après lavage à la soude et redistillation, on obtient 140 g (Rdt = 80%) d'acétyl-2 paracymène.

$Eb_{0,1}$ = 69°

n_D^{20} = 1,5178 Litt. ([56]) = 1,5175

d_4^{20} = 0,965

BROMO-2 PARACYMENE 2



La bromation directe du paracymène, en présence de fer, conduit à un mélange de bromo-2 paracymène 2 et de bromo-3 paracymène 10 . LALANDE et PILLION ont montré ([57]), par étude des dérivés nitrés et par spectrométrie infrarouge, que les pourcentages respectifs des deux isomères étaient de 75% et 25%. La séparation des deux isomères,par distillation, étant impossible,cette méthode ne permet pas d'obtenir le bromo-2 paracymène pur.

Nous avons préparé le bromo-2 paracymène en faisant réagir le carvacrol sur le pentabromure de phosphore, en l'absence de solvant ([58]).

Dans un ballon d'un litre muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne desséchante et à un système d'absorption de l'acide bromhydrique, on introduit 215 g (0,5 mole) de pentabromure de

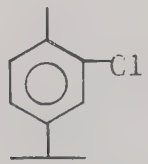
phosphore, puis peu à peu 300 g (2 moles) de carvacrol. On chauffe doucement à reflux, jusqu'à fin de dégagement de l'acide bromhydrique. L'entraînement à la vapeur du produit de la réaction permet de séparer le dérivé bromé de la masse des esters phosphoriques. Après décantation, extraction à l'éther et lavage à la soude pour éliminer le carvacrol, on obtient, par distillation, 60 g (Rdt = 15%) de bromo-2 paracymène.

Eb_{24} = 120°

n_D^{20} = 1,5371 Litt.[58] n_D^{20} = 1,5371

d_4^{20} = 1,260

CHLORO-2 PARACYMENE 3



Le chloro-2 paracymène a été préparé de la même manière que le bromo-2 paracymène, c'est-à-dire par action du pentachlorure de phosphore sur le carvacrol.

Le point d'ébullition du dérivé chloré étant sensiblement moins élevé que celui du dérivé bromé, nous avons opéré sous pression réduite, en éliminant le chloro-2 paracymène, au fur et à mesure de sa formation.

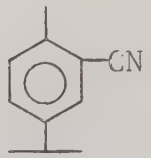
A partir de 300 g (2 moles) de carvacrol et de 150 g de pentachlorure de phosphore, nous obtenons 57 g (Rdt = 17%) de chloro-2 paracymène.

Eb_{23} = 102°

n_D^{20} = 1,5134 (^{59}) n_D = 1,50782

d_4^{20} = 1,024

CYANO-2 PARACYMENE 4



Le cyano-2 paracymène est obtenu par action du cyanure cuivreux sur le bromo-2 paracymène, en présence de pyridine.

On chauffe à reflux, pendant 10 heures, 21 g (0,1 mole) de bromo-2 paracymène, 13 g (0,15 mole) de cyanure cuivreux et 20 cm^3 de pyridine.

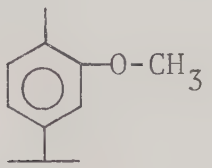
Après extraction à l'éther, en présence d'ammoniaque, la phase éthérée est lavée avec une solution diluée d'acide chlorhydrique, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Le séchage de la solution éthérée est effectué sur Na_2CO_3 anhydre. Après distillation du solvant et rectification, on obtient 11 g (Rdt = 74%) de cyano-2 paracymène.

Eb_{20} = 130°

n_D^{20} = 1,5167 Litt. (^{60}) n_D^{20} = 1,5167

d_4^{20} = 0,954

METHOXY-2 PARACYMENE 5



Le méthoxy-2 paracymène est obtenu en méthylant le carvacrol, par le sulfate de diméthyle, en milieu alcalin.

Dans un ballon de 500 cm^3, équipé d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on dissout 21 g de soude dans 200 cm^3 d'eau. On ajoute, à froid, 75 g (0,5 mole) de carvacrol, puis 63 g de sulfate de diméthyle. On porte à reflux pendant 2 heures.

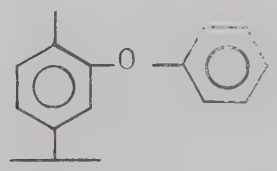
Après lavage à l'eau et extraction on distille à la colonne à bande tournante sous pression réduite (20 mm). On recueille 60 g (Rdt = 75%) de méthoxy-2 paracymène.

Eb_{20} = 95°

n_D^{20} = 1,5042 Litt. ([61]) n_D^{28} = 1,50189

d_4^{20} = 0,937 d^0 = 0,9543

PHENOXY-2 PARACYMENE 6



Le phénoxy-2 paracymène est préparé selon la méthode générale de ULMAN et SPONAGEL ([62]) qui permet d'obtenir des éthers-oxydes mixtes aromatiques. Cette méthode est préférable à celle de SABATIER et MAILHE ([63]) qui conduit, dans le cas d'un éther-oxyde mixte, à plusieurs composés dont la séparation s'avère difficile. SABATIER avait signalé l'obtention de phénoxy-2 paracymène en chauffant du phénol et du carvacrol sur de la thorine, mais les caractéristiques de ce produit ne semblent pas en accord avec celui que nous avons obtenu ; l'analyse élémentaire, la mesure de la masse moléculaire et l'étude par résonance magnétique nucléaire nous permettent de penser que nous avons bien obtenu le phénoxy-2 paracymène.

La méthode de ULMAN-SPONAGEL consiste à faire réagir du carvacrolate de potassium sur du bromobenzène, en présence de cuivre réduit. On peut également faire réagir le phénolate de potassium sur le bromo-2 paracymène, mais l'obtention de ce dernier étant délicate, nous avons préféré la première façon de procéder.

Dans un ballon de 1 litre, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une trappe de DEAN et STARK et d'un agitateur, on introduit 175 g (1 mole) de bromobenzène, 150 g (1 mole) de carvacrol et 1 g de cuivre réduit. On ajoute peu à peu, et en agitant vigoureusement, 56 g de potasse. On poursuit l'agitation durant 1/2 heure, puis on chauffe doucement jusqu'à 150° pendant une heure. L'eau, mélangée à du bromobenzène, distille et se condense dans la trappe. Le bromobenzène, décanté, est recyclé dans le ballon. Le chauffage est poursuivi jusqu'à 235°, température à laquelle on maintient le ballon pendant une heure.

Après refroidissement, extraction à l'éther et lavage de la phase éthérée avec une solution de soude à 30% pour éliminer le carvacrol n'ayant pas réagi, on distille

sous pression réduite (0,1 mm). En tête nous recueillons du bromobenzène, puis du phénoxy-2 paracymène que nous rectifions avec une colonne à distiller à bande tournante.

$Eb_{0,1}$ = 115° Litt. ([63]) Eb_{760} = 296°

n_D^{20} = 1,5529

d_4^{20} = 1,001

Analyse : $C_{16}H_{18}O$, Calc.% : C 84,96 H 7,96 O 7,08

Tr. : 84,89 8,12 7,29

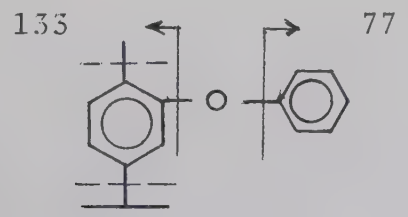
Spectre de résonance magnétique nucléaire : fig.5

On observe :

- 1 doublet (J = 7 Hz), à 1,16 ppm : $\underline{CH_3}$-CH-$\underline{CH_3}$
- 1 singulet à 2,14 ppm :
- 1 massif entre 2,5 et 3 ppm : CH_3-$\underline{CH}$-CH_3
- de 6,6 à 7,4 ppm : ensemble de signaux correspondant aux 8 protons aromatiques.

Spectre de masse : fig.6

- Le pic moléculaire situé à m/e = 226 est intense.
- Le pic de base est celui qui correspond à l'élimination d'un radical CH_3. Nous observons également les ions m/e = 91 (tropylium), 77 (benzylium) et 133 ($C_{10}H_{13}^+$), dont la présence fait intervenir une coupure en α de l'oxygène, avec ou sans départ du groupe isopropyle.



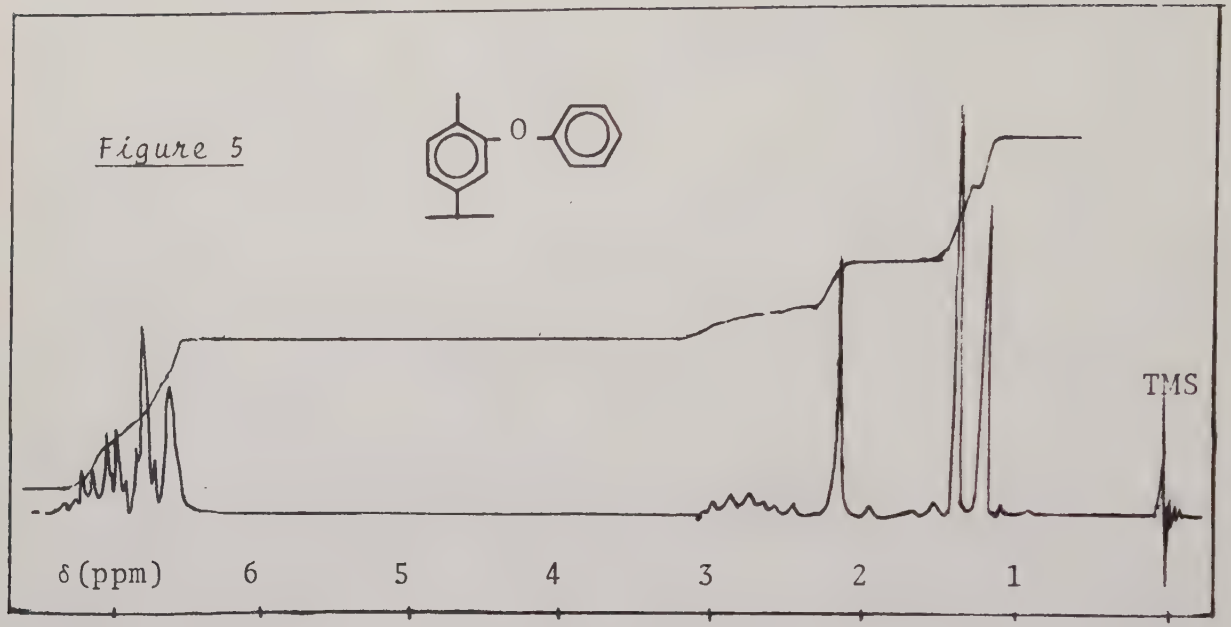


Figure 5
O
TMS
δ(ppm)
6
5
4
3
2
1

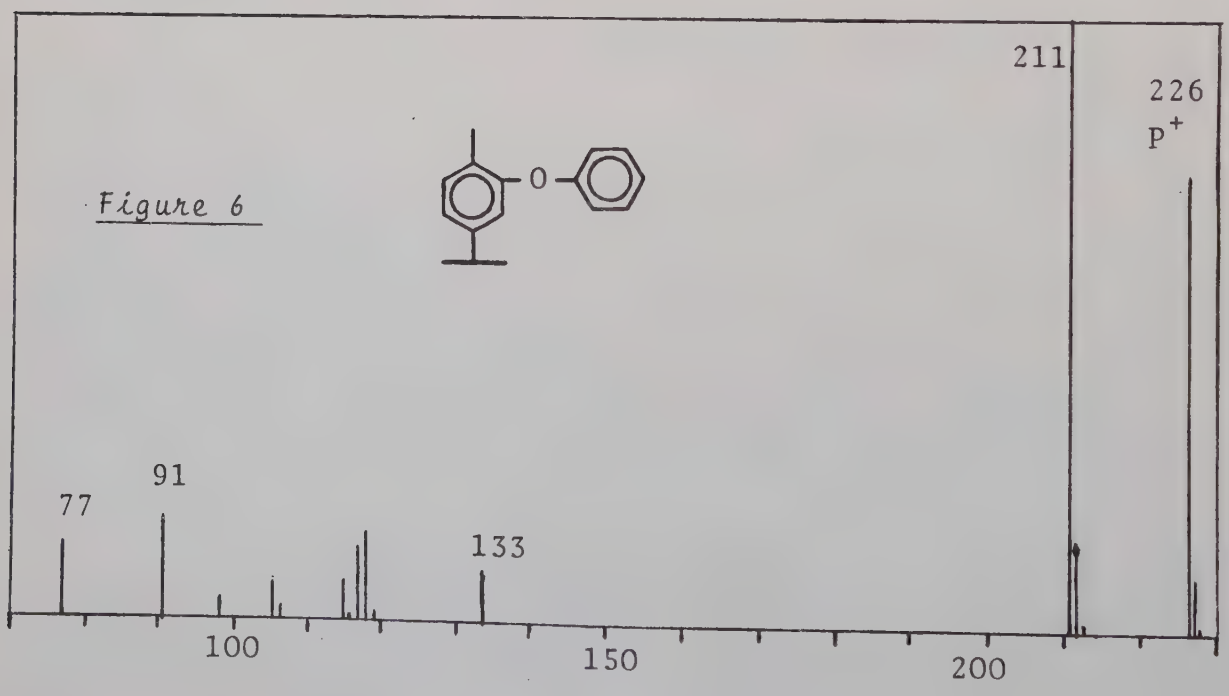
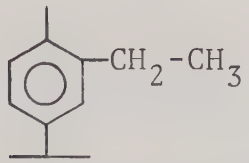


Figure 6
O
211
226
P+
91
77
133
100
150
200

ETHYL-2 PARACYMENE 7



La préparation de l'éthyl-2 paracymène à partir de l'acétyl-2 paracymène, par réduction de CLEMMENSEN, est assez difficile et s'effectue avec un rendement faible (environ 40%).

Nous avons préféré la méthode de WOLF et KICHENER ([64]) utilisant l'hydrate d'hydrazine en milieu alcalin comme agent réducteur. Le rendement est meilleur et la réaction plus rapide.

L'appareillage est constitué par un ballon d'un litre muni d'un agitateur, d'un réfrigérant surmontant une trappe qui permet d'isoler l'éthyl paracymène au fur et à mesure de sa formation.

On chauffe progressivement, jusqu'à 200°, le mélange suivant : 88 g (0,5 mole) d'acétyl-2 paracymène, 500 cm^3 de diéthylène glycol, 85 g de potasse et 60 cm^3 d'hydrate d'hydrazine à 85% fraîchement préparé.

Le carbure et l'eau, distillant azéotropiquement, sont condensés et décantés dans la trappe. La couche aqueuse est recyclée dans le ballon, le carbure est séparé. Au bout d'une demi-heure, il ne se condense plus que de l'eau.

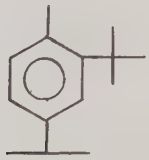
Le carbure est ensuite lavé à l'eau puis distillé. On obtient 77 g (Rdt = 95%) d'éthyl-2 paracymène.

Eb_{20} = 100°

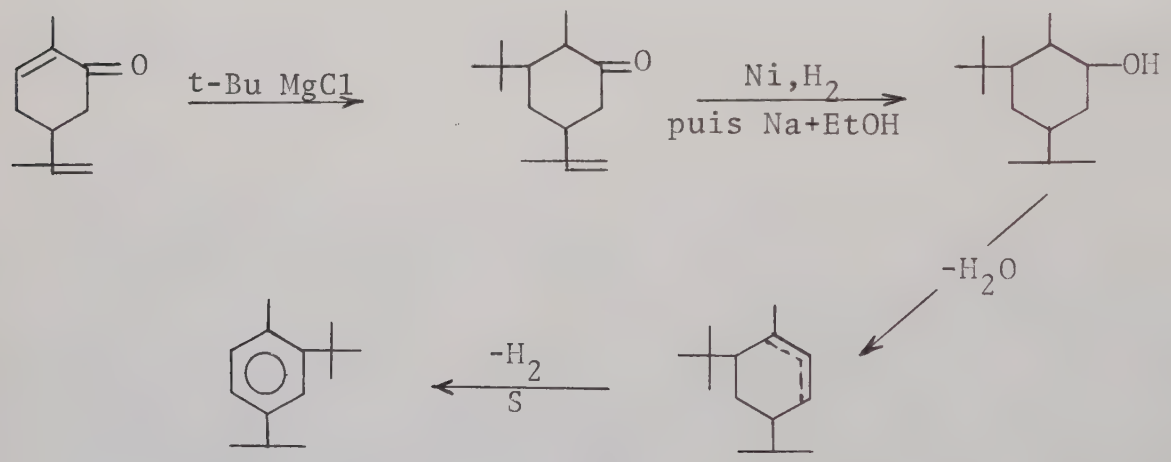
n_D^{20} = 1,4985 Litt. ([56]) n_D^{20} = 1,4982

d_4^{20} = 0,8709 d_4^{20} = 0,8709

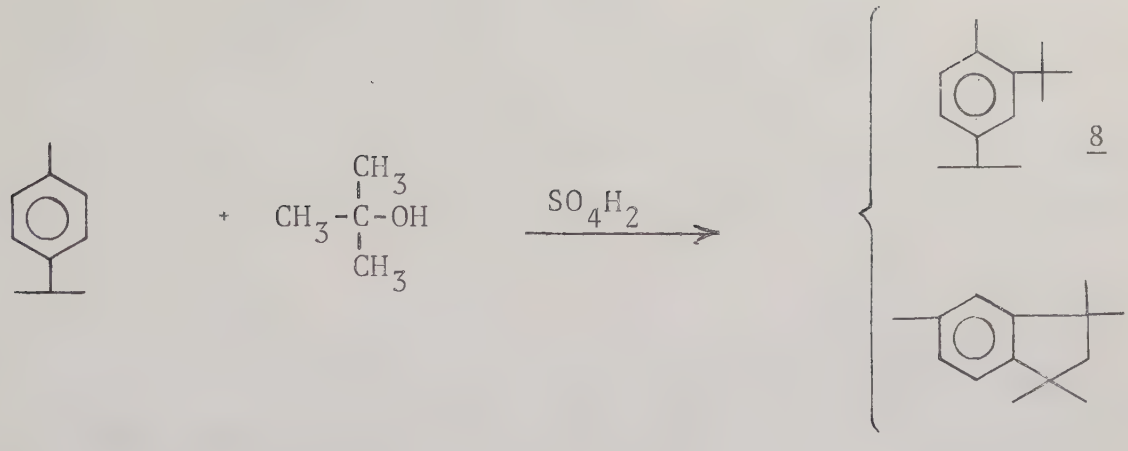
TERTIOBUTYL-2 PARACYMENE 8



Le tertiobutyl-2 paracymène a été synthétisé en 1936 par BARBIER, à partir de la carvone, selon la suite de réactions ci-dessous ([65]) :

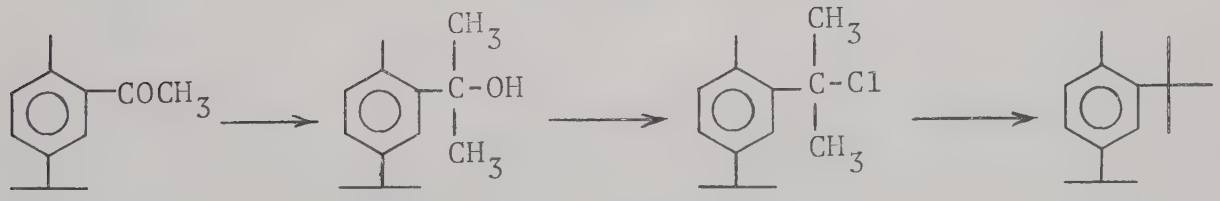


Cet auteur a montré que l'alkylation directe du paracymène par l'alcool tertiobutylique, en présence de SO_4H_2, conduisait à une faible quantité de 8 et à un autre carbure isomère auquel il attribua la formule du tertiobutyl-3 paracymène. Mais SCHLATTER ([66]) a montré, par voie chimique, que ce dérivé était le pentaméthyl-1,1,3,3,5 indane.



Nous avons utilisé deux autres méthodes de synthèse : à partir de l'acétyl-2 paracymène et du bromo-2 paracymène. La spectrographie infrarouge et la chromatographie en phase vapeur démontrent l'identité des produits obtenus par les deux voies.

I°) A partir de l'acétyl-2 paracymène



a) (Hydroxy-1 isopropyl)-2 paracymène

Cet alcool a été préparé par addition du bromure de méthyle sur l'acétyl-2 paracymène [58]

On condense à 0° 176 g (1 mole) d'acétyl-2 paracymène avec 1,5 mole de bromure de méthylmagnésium dans l'éther

anhydre. On chauffe 1/2 heure à reflux. Après refroidissement, l'hydrolyse est effectuée avec une solution glacée de NH_4Cl. Après lavage à l'eau et élimination du solvant, la distillation sous pression réduite donne 172 g (Rdt = 90%) d'(hydroxy-1 isopropyl)-2 paracymène.

$Eb_{0,1}$ = 90°

n_D^{20} = 1,5153 Litt. ([58]) = 1,5153

b) (Chloro-1 isopropyl)-2 paracymène

Ce dérivé chloré, assez instable, doit être préparé immédiatement avant son utilisation.

On agite, à 0°, pendant 20 minutes, 192 g (1 mole) d'(hydroxy-1 isopropyl)-2 paracymène avec 600 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. On extrait à l'éther et on sèche sur Na_2SO_4 anhydre. L'élimination du solvant a lieu sous vide à la température ambiante afin de ne pas décomposer le produit. On obtient ainsi 200 g (Rdt = 95%) de (chloro-1 isopropyl)-2 paracymène.

n_D^{20} = 1,5180

c) Tertiobutyl-2 paracymène 8

210 g (1 mole) de (chloro-1 isopropyl)-2 paracymène, en solution dans 400 cm^3 d'éther anhydre, sont ajoutés lentement, à 0°, à 1,5 mole de bromure de méthylmagnésium. On poursuit l'agitation pendant 2 heures à température ambiante. Après hydrolyse par une solution glacée saturée de NH_4Cl, lavage de la phase éthérée à l'eau et élimination du solvant, la distillation sous pression réduite permet de recueillir 2 fractions principales :

1 $Eb_{0,1}$ = 50-60° isopropényl-2 paracymène

2 $Eb_{0,1}$ = 62-63° tertiobutyl-2 paracymène 123 g

La fraction 2 est rectifiée avec une colonne à bande tournante et on obtient 102 g (Rdt = 54%) de tertiobutyl-2 paracymène.

$Eb_{0,1}$ = 62°

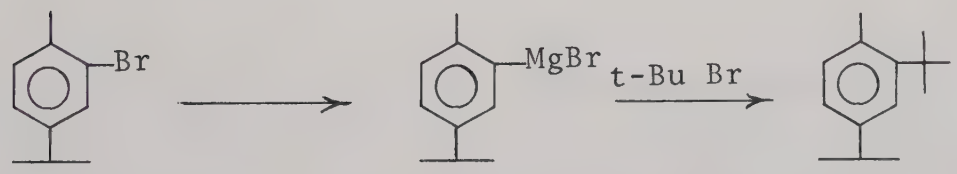
n_D^{20} = 1,5003 Litt. ([65]) n_D^{20} = 1,4980

d_4^{20} = 0,878

Analyse : $C_{14}H_{22}$, Calc.% : C 88,44 H 11,56

Tr. : 88,53 11,63

2°) *A partir du bromo-2 paracymène*



Par action du bromure de tertiobutyle sur le bromure de carvacrymagnésium obtenu à partir du bromo-2 paracymène, on obtient le tertiobutyl-2 paracymène directement, mais avec un rendement médiocre.

Dans l'éther anhydre, on prépare un magnésien à partir de 21,3 g (0,1 mole) de 2 ; il est nécessaire d'initier la réaction à l'aide de quelques gouttes d'iodure de méthyle.

On ajoute, à température ambiante, 21 g (0,15 mole) de bromure de tertiobutyle, puis 200 cm^3 de

benzène ; on élimine l'éther et on chauffe à reflux pendant 2 heures.

Le produit est extrait à l'éther, lavé à l'acide chlorhydrique dilué puis à l'eau jusqu'à neutralité. Après élimination des solvants et distillation, nous obtenons 4 g (Rdt = 21%) de tertiobutyl-2 paracymène.

$Eb_{0,2}$ = 65°

n_D^{20} = 1,5005

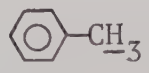
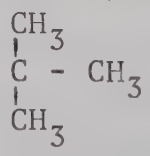
d_4^{20} = 0,878

Analyse : $C_{14}H_{22}$, Calc.% : C 88,44 H 11,56

Tr. : 88,40 11,62

Spectre de R.M.N. : nous avons effectué les spectres R.M.N. du tertiobutyl-2 paracymène obtenu selon les deux méthodes décrites. Ces deux spectres sont identiques. Nous donnons en même temps le spectre du pentaméthyl-1,1,3,3,5 indane, à des fins de comparaison.

Dans le spectre du tertiobutyl-2 paracymène (fig. 7), nous observons :

- 1 singulet à 2,45 ppm 
- 1 massif entre 2 et 3 ppm $CH_3-\underline{CH}-CH_3$
- 1 singulet à 1,38 ppm 
- 1 doublet (J = 7 Hz) centré à 1,22 ppm $\underline{CH_3}-CH-\underline{CH_3}$
- entre 6,8 et 7,1 ppm : 3 protons aromatiques.

Dans le spectre du pentaméthyl-1,1,3,3,5 indane, on observe (fig. 8) :

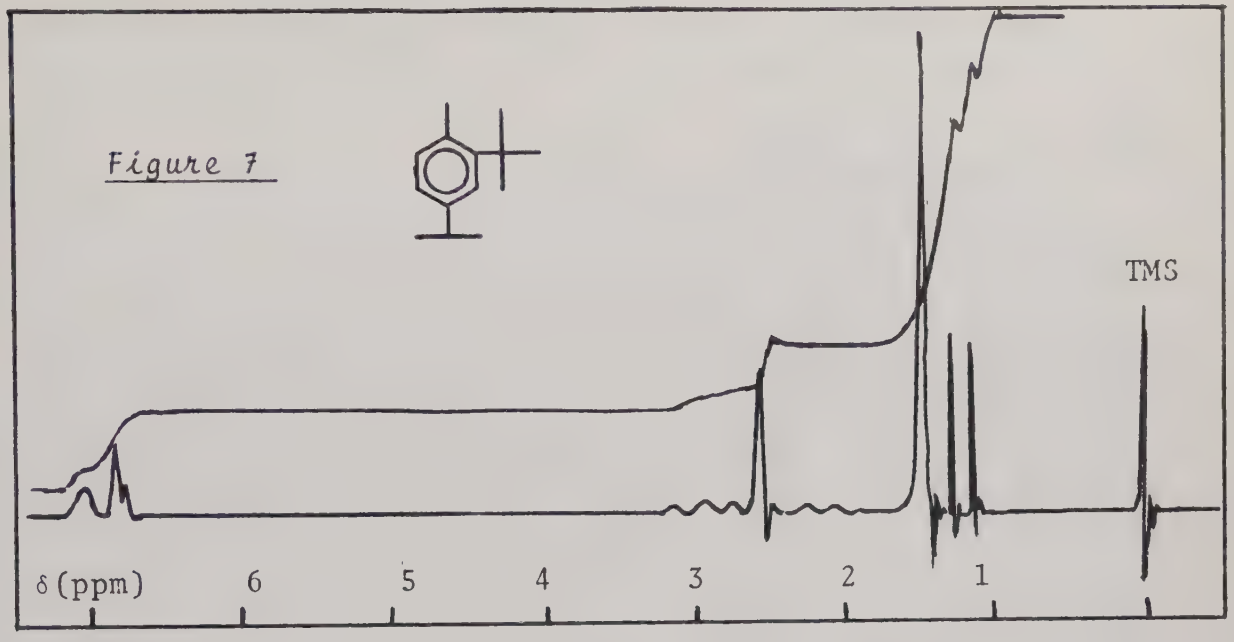


Figure 7
TMS
δ (ppm)
6
5
4
3
2
1

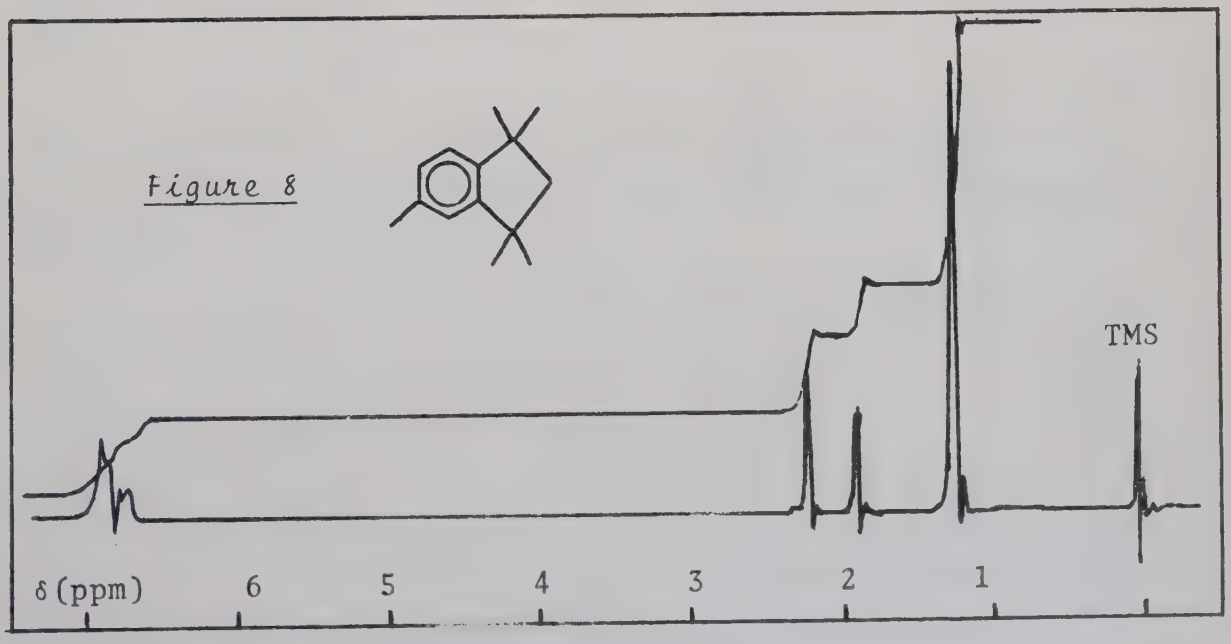
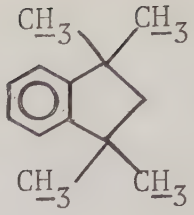
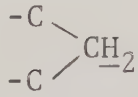
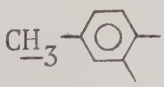


Figure 8
TMS
δ (ppm)
6
5
4
3
2
1



- 1 signal à 1,18 ppm :12 protons

- à 1,87 ppm 

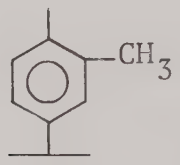
- à 2,28 ppm 

- entre 6,8 et 7 ppm : 3 protons aromatiques.

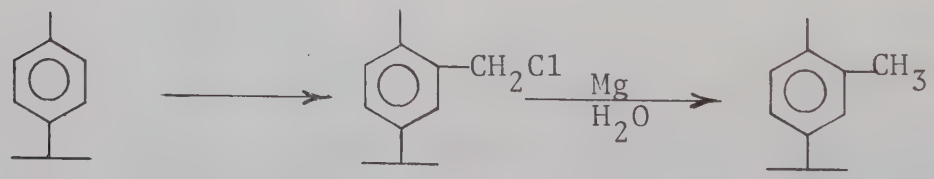
Ce spectre confirme la structure du pentaméthyl-1,1, 3,3,5 indane que SCHLATTER avait démontré par voie chimique.

METHYL-2 PARACYMENE 9

(diméthyl-1,2 isopropyl-4 benzène) 9



Le méthyl-2 paracymène est obtenu par hydrolyse du magnésien du chlorométhyl-2 paracymène ([67]).



Chlorométhyl-2 paracymène

BLANC ([68]) a signalé l'obtention du chlorométhyl-2 paracymène en traitant le paracymène par l'acide chlorhydrique

gazeux et le trioxyméthylène en présence de chlorure de zinc.

Nous avons utilisé une méthode similaire en remplaçant le chlorure de zinc par l'acide phosphorique, et l'acide chlorhydrique gazeux par HCl en solution concentrée ([69]).

On chauffe à 90° pendant 6 heures, sous forte agitation, un mélange de 268 g (2 moles) de paracymène, 260 cm^3 de CH_3CO_2H, 165 cm^3 d'acide phosphorique à 85% et 428 g (362 cm^3, 4,2 moles) d'acide chlorhydrique concentré.

Après extraction à l'éther, lavage à l'eau puis avec une solution glacée de Na_2CO_3, on obtient, après rectification à la colonne à bande tournante, 145 g (Rdt = 40%) de chlorométhyl-2 paracymène.

$Eb_{0,2}$ = 67° Litt. ([68]) Eb_{12} = 120°

n_D^{20} = 1,5267

Analyse : $C_{11}H_{15}Cl$, Calc.% : C 72,33 H 8,22 Cl 19,45
Tr. : 72,34 8,27 19,32

Méthyl-2 paracymène

On prépare un magnésien à partir de 91,2 g (0,5 mole) de chlorométhyl-2 paracymène. Après hydrolyse, extraction à l'éther et distillation, on obtient 61 g (Rdt = 83%) de méthyl-2 paracymène.

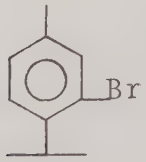
Eb_{20} = 95° Litt. ([67]) Eb_{760} = 199°

n_D^{20} = 1,4998

d_4^{20} = 0,8660 Litt. ([67]) d_4^{20} = 0,8710

Analyse : $C_{11}H_{16}$, Calc.% : C 89,19 H 10,81
Tr. : 89,12 10,78

BROMO-3 PARACYMENE *10*



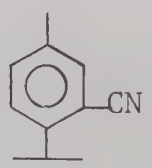
On opère de la même manière que pour le bromo-2 paracymène. A partir de 300 g de thymol et 200 g de pentabromure de phosphore, on obtient 65 g (Rdt = 16%) de bromo-3 paracymène.

Eb_{20} = 115°

n_D^{20} = 1,5373 Litt. ([58]) n_D^{20} = 1,5373

d_4^{20} = 1,240

CYANO-3 PARACYMENE *11*



La méthode de préparation et de purification est la même que celle du cyano-2 paracymène.

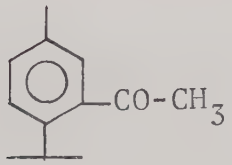
A partir de 21 g (0,1 mole) de bromo-3 paracymène et 13 g (0,15 mole) de cyanure cuivreux dans 20 cm^3 de pyridine, on obtient 13 g (Rdt = 80%) de *11*.

Eb_{23} = 127°

n_D^{20} = 1,5168 Litt. ([60]) n_D^{20} = 1,5168

d_4^{20} = 0,952

ACETYL-3 PARACYMENE I2



L'acétyl-3 paracymène est obtenu à partir du cyano-2 paracymène, par condensation avec l'iodure de méthylmagnésium ([56]). A une solution éthérée de 0,15 mole d'iodure de méthylmagnésium, on ajoute une solution de 16 g (0,1 mole) de cyano-3 paracymène dans 100 cm^3 de xylène anhydre. Le mélange est porté à 110° pendant 2 heures.

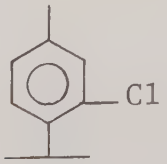
Après refroidissement, on hydrolyse avec une solution d'HCl à 20%, puis on chauffe de nouveau 2 heures à reflux. Après lavage et élimination des solvants, on obtient 17 g (Rdt = 90%) d'acétyl-3 paracymène.

$Eb_{0,1}$ = 70°

n_D^{20} = 1,5152 Litt. ([70]) n_D^{25} = 1,5123

d_4^{20} = 0,966 ([56]) n_D^{20} = 1,5152

CHLORO-3 PARACYMENE 13



Le chloro-3 paracymène est préparé et purifié selon la même méthode que le chloro-2 paracymène.

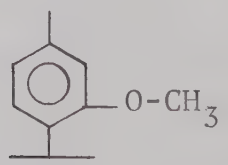
A partir de 300 g (2 moles) de thymol et de 150 g de pentachlorure de phosphore, on obtient 67 g (Rdt = 20%) de chloro-3 paracymène.

Eb_{23} = 103° Litt. ([71]) Eb_{735} = 213-214°

n_D^{20} = 1,5144

d_4^{20} = 1,004

METHOXY-3 PARACYMENE 14



Méthode de préparation identique à celle du méthoxy-2 paracymène, c'est-à-dire : méthylation du thymol par le sulfate de diméthyle en milieu alcalin.

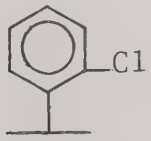
A partir de 75 g de thymol, on obtient 62 g (Rdt=78%) de méthoxy-3 paracymène.

Eb_{25} = 110° Litt. ([72]) Eb_{761} = 216,7

n_D^{20} = 1,5055

d_4^{20} = 0,9367

ORTHOCHLOROCUMENE I5



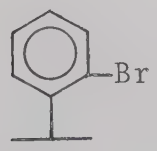
Même méthode de préparation que le chloro-2 paracymène ; à partir de 136 g (1 mole) d'orthoisopropylphénol et de 75 g de PCl_5, on obtient 30 g (Rdt = 19%) d'orthochlorocumène.

Eb_{25} = 89° ([73]) $Eb_{742,6}$ = 191°

n_D^{20} = 1,5395

d_4^{20} = 0,864

ORTHOBROMOCUMENE I6



Même méthode de préparation que le bromo-2 paracymène ; à partir de 136 g (1 mole) d'orthoisopropylphénol et

de 100 g de PBr_5, on obtient 36 g (Rdt = 18%) d'orthobromocumène.

Eb_{25} = 101°	([74]) $Eb_{740,6}$ = 205-207°
n_D^{20} = 1,5414	([78]) n_D^{20} = 1,5412
d_4^{20} = 1,295	

CHAPITRE III

PURIFICATION DES PRODUITS POUR LES ETUDES CINETIQUES

Nous venons de voir, dans la partie théorique, que la présence de certains produits, même à l'état de traces, pouvait jouer un rôle important dans la valeur des vitesses d'oxydation. Des impuretés azotées, sulfurées ou phosphorées sont susceptibles d'empêcher toute oxydation. Ces impuretés, très souvent, ne sont pas mises en évidence par chromatographie en phase vapeur ou par spectrométrie infrarouge ; c'est pourquoi nous avons dû appliquer différents modes de purification avant d'aboutir au degré de pureté optimum, mis en évidence par la vitesse d'oxydation maximale.

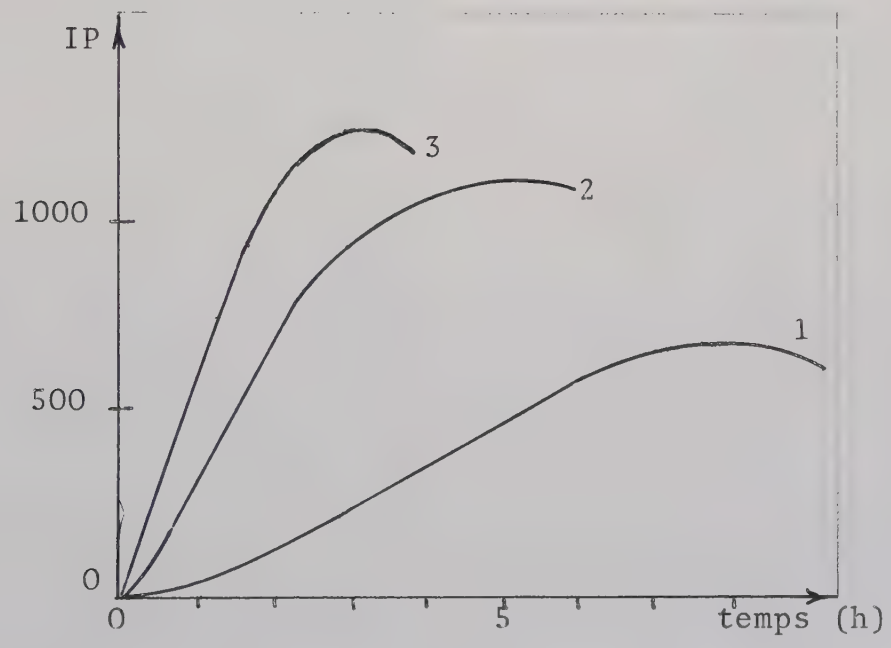


Figure 9

L'acétyl-2 paracymène, obtenu par acétylation du paracymène dans le sulfure de carbone, contient après distillation, des traces de composés sulfurés qui ralentissent son autoxydation (courbe n°1). Après deux lavages avec une solution aqueuse de soude à 30%, la vitesse d'oxydation double de valeur (courbe n°2). Enfin, si nous traitons ce produit par de l'alumine selon le mode opératoire n°3, la vitesse d'oxydation atteint son maximum (courbe n° 3). De plus, après un traitement selon ce mode opératoire, les vitesses d'oxydation sont reproductibles alors qu'il n'en était pas de même dans les deux premiers cas.

METHODES GENERALES DE PURIFICATION

Méthode n°1

On dissout 100 g de produit à autoxyder dans 500 cm^3 d'éther de pétrole. On agite la solution pendant une heure sur 100 g d'alumine, puis on laisse reposer pendant une journée. La solution est filtrée, l'éther de pétrole éliminé, et le résidu rectifié à la colonne à bande tournante.

Méthode n°2

Le produit à purifier, dissous dans 5 fois son volume d'éther de pétrole, est agité pendant 1/4 heure en présence d'une solution de soude à 30%. La partie organique est décantée puis agitée une nouvelle fois en présence de soude ; elle est ensuite lavée à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage sur Na_2SO_4, la solution subit une purification ultérieure selon la méthode n°1.

Méthode n°3

Le dérivé est agité à froid, pendant 1/4 heure, en

présence de H_2SO_4 concentré. La partie organique, lavée à l'eau, est purifiée selon la méthode n°2.

N°	Dérivé	Purification Méthode n°
1	Acétyl-2 paracymène	2
2	Bromo-2 paracymène	2
3	Chloro-2 paracymène	2
4	Cyano-2 paracymène	2
5	Méthoxy-2 paracymène	2
6	Phénoxy-2 paracymène	2
7	Ethyl-2 paracymène	2
8	Tertiobutyl-2 paracymène	2
9	Méthyl-2 paracymène	2
10	Bromo-3 paracymène	2
11	Cyano-3 paracymène	2
12	Acétyl-3 paracymène	2
13	Chloro-3 paracymène	2
14	Méthoxy-3 paracymène	2
15	Orthochlorocumène	2
16	Orthobromocumène	2
17	Orthométhoxytoluène	2
18	Orthofluorotoluène	1
19	Orthochlorotoluène	1
20	Orthobromotoluène	1
21	Orthoiodotoluène	1
22	Orthonitrotoluène	1
23	Orthoxylène	1
24	Orthocyanotoluène	2
25	Orthoacétyltoluène	2
26	Orthoxylène	3
27	Cumène	3
28	Paracymène	3

D'autre part, l'absence d'isomères de position doit être rigoureusement contrôlée : en particulier l'absence d'isomères en position 3 dans les dérivés du paracymène substitué en 2. Nous avons constaté, par exemple, l'effet inhibiteur du bromo-3 paracymène dans l'autoxydation du bromo-2 paracymène.

Nous avons vérifié l'absence de ces isomères par chromatographie en phase vapeur.

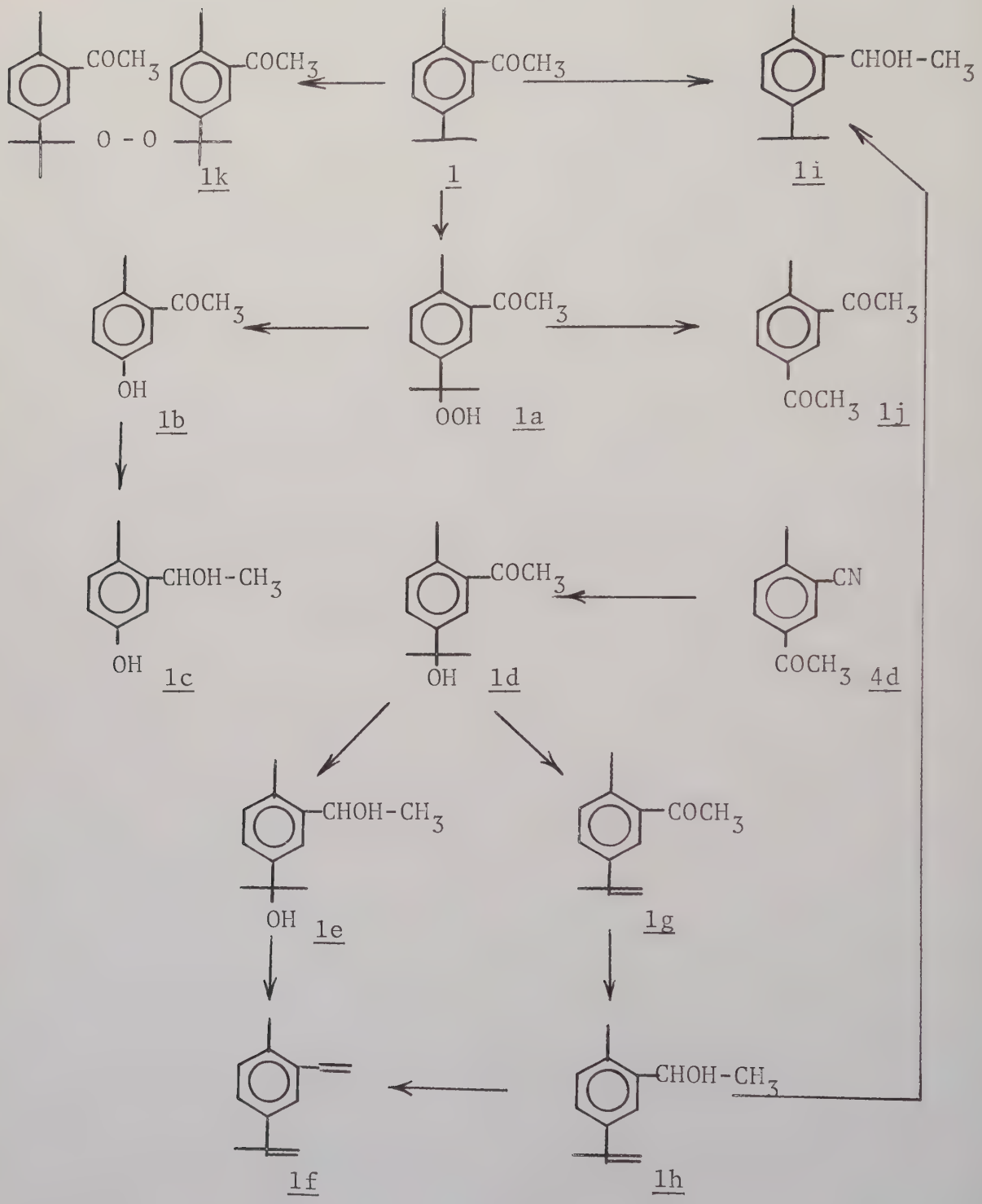
Après purification, les produits sont conservés sous azote.

DEUXIEME PARTIE

PRODUITS D'AUTOXYDATION ET SYNTHESE DE DERIVES DANS LA SERIE DU PARACYMENE

CHAPITRE I

PRODUITS D'AUTOXYDATION ET DERIVES DE L'ACETYL-2 PARACYMENE


COCH3
COCH3
O - O
1k
COCH3
1
CHOH-CH3
1i
COCH3
OH
1b
COCH3
OOH 1a
COCH3
COCH3 1j
CHOH-CH3
OH 1c
COCH3
OH 1d
CN
COCH3 4d
CHOH-CH3
OH 1e
COCH3
1g
1f
CHOH-CH3
1h

L'acétyl-2 paracymène nous a servi à fixer les conditions expérimentales pour l'étude comparative de la vitesse d'autoxydation des dérivés du paracymène substitué en 2.

Dans un premier temps, nous avons recherché la température la plus favorable dans le cas d'une réaction sans catalyseur. Cette température est située entre 120° et 130° (page 176).

Différents catalyseurs ont ensuite été essayés afin d'augmenter le rendement en hydroperoxyde. L'adjonction d'une quantité de pyridine dont l'ordre de grandeur a été déterminé d'après le pourcentage d'acides formés en fin de réaction, augmente sensiblement le rendement en hydroperoxyde.

Nous avons choisi 3 conditions expérimentales standard différentes :

- A : à 90°, en présence de 10 g d'azobisisobutyronitrile par litre de carbure à autoxyder.
- B : à 120°, en présence de 0,2 g/l de résinate de manganèse.
- C : à 120° en présence de 0,2 g/l de résinate de manganèse et de 5g/l de pyridine.

Les résultats des mesures effectuées dans ces trois conditions expérimentales sont donnés dans la 3ème partie.

Dans les conditions A, la vitesse de réaction est mesurée par lecture, à intervalles réguliers, du volume d'oxygène absorbé ; dans les conditions B et C, elle est mesurée par dosage de l'oxygène actif selon la méthode de WHEELER.

Nous étudierons successivement :

- la nature de l'hydroperoxyde formé
- la nature des composés qui prennent naissance au cours de l'autoxydation de l'acétyl-2 paracymène
- la synthèse de divers composés à partir de l'hydroperoxyde d'acétyl-2 paracymène.

A - HYDROPEROXYDE D'ACETYL-2 PARACYMENE : ACETYL-2 HYDROPEROXY-8 PARACYMENE, la

200 g d'acétyl-2 paracymène sont oxydés, à 120°, en présence de 40 mg de résinate de manganèse et de 1g de pyridine (condition C), en faisant barboter l'oxygène à raison de 30 litres par heure. Au bout de 2 heures, l'indice de peroxyde de l'oxydat est de 2800 (29% d'hydroperoxyde).

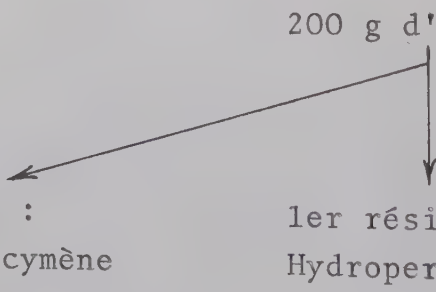
L'extraction de l'hydroperoxyde par l'intermédiaire de son sel de sodium n'a pas donné de résultats satisfaisants ; en effet, ce sel, peu stable, se décompose au cours de sa régénération par le CO_2, en donnant un phénol.

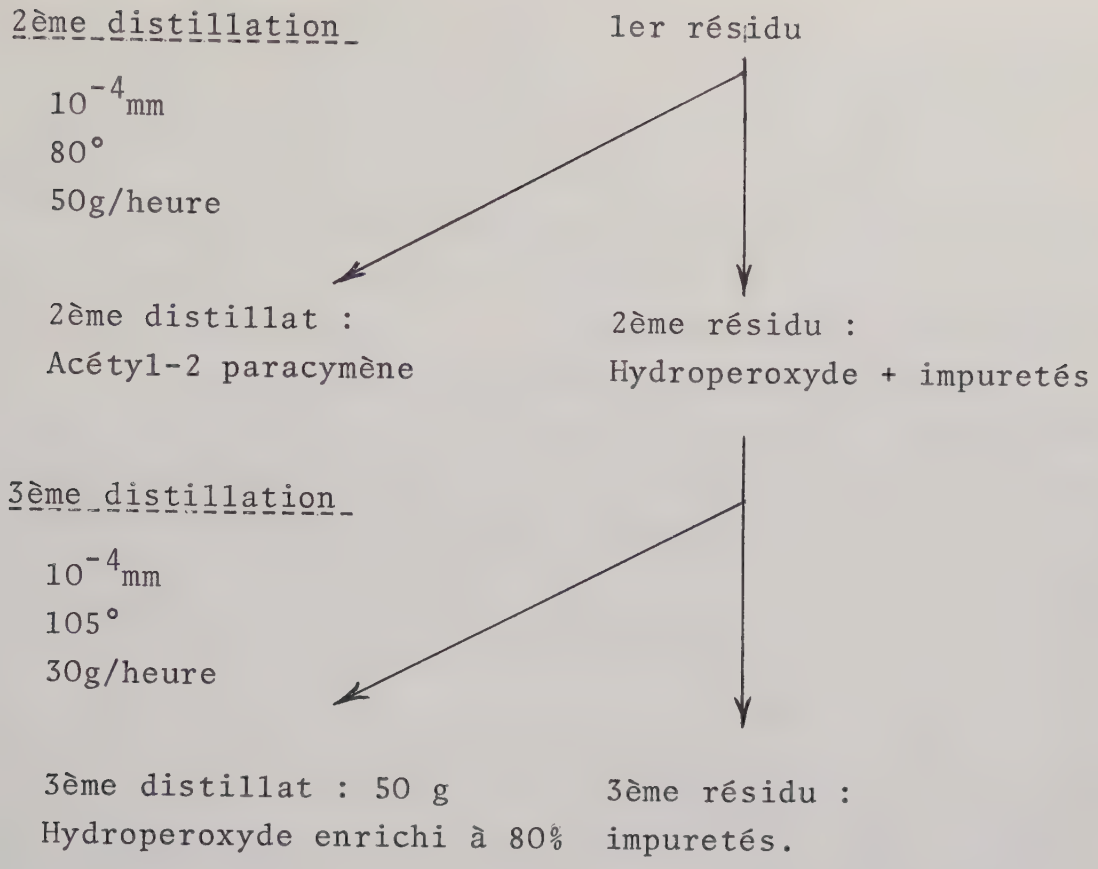
Nous avons utilisé une méthode de distillation pelliculaire, sous vide moléculaire.

La distillation se fait en 3 opérations selon le schéma suivant :

1ère distillation :

20 mm de mercure
85°
150 g/heure





La première distillation consiste à séparer, de la fraction peroxydique, l'excès d'acétyl-2 paracymène. 200 g d'oxydat sont distillés à un débit de 150 g/heure sous 20 mn, la température de l'enveloppe étant de 85°. Le vide est obtenu à l'aide d'une trompe à eau connectée avant la vanne commandant la pompe à diffusion (Fig. *I*).

Le résidu (95 g), contenant l'hydroperoxyde, est ensuite redistillé à raison de 50g/heure, sous 10^{-4}mm, l'enveloppe étant à 80°. L'hydroperoxyde, débarassé de l'acétyl-2 paracymène, est contenu dans le 2ème résidu (60 g). Il est ensuite redistillé sous 10^{-4} mm à raison de 30 g/heure, l'enveloppe étant portée à 105°. Nous recueillons 5 g de produits légers dans le piège à azote liquide, 50 g de distillat

d'indice de peroxyde 8000 et 3 g de 3ème résidu pris en masse (80% d'hydroperoxyde).

Une nouvelle distillation dans les mêmes conditions ne permet pas d'enrichir l'hydroperoxyde ; celui-ci a en effet, tendance à se décomposer au contact de la paroi chaude de l'appareil, bien que la durée de ce contact soit relativement courte (environ 30 secondes).

Seule la chromatographie sur colonne d'alumine, d'activité réduite, a permis d'isoler l'hydroperoxyde à l'état pur.

5 g du 3ème distillat sont dissous dans 100 cm^3 de benzène puis adsorbés sur une colonne constituée par 100 g d'alumine neutre préalablement désactivée par 10 g d'eau. L'élution est effectuée par addition successive des solvants suivants :

- 500 cm^3 de benzène
- Un mélange de 50 cm^3 de benzène et de 50 cm^3 d'éther
- 200 cm^3 d'éther.

Des fractions de 15 cm^3 sont recueillies puis évaporées sous pression réduite.

On isole successivement :

- des traces d'acétyl-2 paracymène
- des mélanges constitués d'alcool tertiaire 1d, de dicétone 1j et d'hydroperoxyde 1a dont l'indice de peroxyde croît régulièrement de 0 à 9650 (hydroperoxyde pur)
- l'hydroperoxyde d'acétyl-2 paracymène.

On recueille ainsi 3 g d'acétyl-2 hydroperoxy-8 paracymène 1a .

$n_D^{20} = 1,5370$

$d_4^{20} = 1,107$

IP = 9650

Analyse : $C_{12}H_{16}O_3$, Calc.% : C 69,23 H 7,69 O 23,08
Tr. : 68,95 7,67 23,38

Dosage de l'hydrogène mobile : méthode de ZEREVETINOFF

pourcentage théorique : 0,481%
pourcentage mesuré : 0,487% ± 0,01

Cet hydroperoxyde est un liquide jaune très visqueux, peu stable. A température ambiante il se décompose lentement, pour donner au bout de quelques jours, l'acétyl-2 hydroxy-4 toluène, 1b, et de l'acétone.

B - ETUDE DES PRODUITS D'AUTOXYDATION DE L'ACETYL-2 PARACYMENE

Les produits d'oxydation de l'acétyl-2 paracymène ont été séparés par chromatographie sur colonne d'alumine. Nous avons étudié successivement : l'oxydat brut obtenu par oxydation à 120° en présence de résinate de Mn, et le produit de réduction de cet oxydat par le sulfite de sodium.

On utilise de l'alumine neutre préalablement désactivée par addition de la quantité d'eau nécessaire (de 0 à 10%).

1°) *Produits d'autoxydation contenus dans l'oxydat brut*

200 g d'oxydat (IP = 1550) sont distillés à l'aide d'un appareil à distillation pelliculaire, afin de séparer l'acétyl-2 paracymène en excès.

1ère distillation

pression 0,15 mm
température de l'enveloppe 80°
débit 100 g/heure

oxydat

1er distillat : n_D^{20} = 1,5178
Acétyl-2 paracymène

1er résidu

2ème distillation

pression 0,15 mm
température de l'enveloppe 80°
débit 20g/heure

2ème distillat : n_D^{20} = 1,5178
Acétyl-2 paracymène

2ème résidu
IP = 6000

5 g du 2ème résidu contenant environ 62 % d'hydroperoxyde sont dissous dans un mélange de 100 cm^3 d'éther de pétrole et 50 cm^3 de benzène puis adsorbés sur une colonne de 100 g d'alumine désactivée par 5 g d'eau.

On ajoute les solvants suivants :

- Un mélange de 50 cm^3 de benzène et de 100 cm^3 d'éther de pétrole
- 500 cm^3 de benzène
- 200 cm^3 d'éther.

On isole successivement :

Fraction	Nature du Produit	N°Réf.	Poids g	% mole (environ)
1	Acétyl-2 paracymène	1	0,5	-
2	Diacétyl-2,4 toluène	1j	0,1	3
3	Peroxy-8,8'di-(acétyl-2 paracymène)	1k	0,2	3
4	Acétyl-2 paracyménol-8	1d	0,9	29
5	Acétyl-2 hydroperoxy-8 paracymène	1a	2,0	60
6	Acétyl-2 hydroxy-4 toluène	1b	0,1	5

2°) *Produits de réduction de l'oxydat brut*

Afin de ne pas transformer les fonctions cétoniques, la réduction de l'oxydat brut a été effectuée par le sulfite de sodium en milieu hydrométhanolique.

Dans un ballon d'un litre, on introduit 100 g de Na_2SO_3, 7 H_2O et 100 cm^3 d'eau. On ajoute à température ambiante, et sous forte agitation, un mélange de 100 g d'oxydat brut (IP = 2000) et de 100 cm^3 de méthanol. L'agitation est poursuivie pendant deux heures, puis on chauffe à reflux pendant une heure. Après avoir vérifié par le test à IK ([53]) que les hydroperoxydes ont disparu, on ajoute 200 cm^3 d'eau au mélange réactionnel. On extrait ensuite à l'éther et la solution éthérée est séchée sur Na_2SO_4 anhydre. Après élimination du solvant, la distillation pelliculaire permet de séparer la majeure partie de l'acétyl-2 paracymène des produits de réduction. Le résidu de cette distillation (30 g) a été étudié par chromatographie sur alumine.

A partir de 5 g de ce résidu, nous avons séparé successivement :

Fraction	Nature du produit	N°Réf.	Poids g	% mole (environ)
1	Acétyl-2 paracymène	1	1,5	-
2	Acétyl-2 isopropényl-4 toluène	1g	0,1	4
3	Diacétyl-2,4 toluène	1j	0,2	7
4	Acétyl-2 paracyménol-8	1d	2,5	81
5	Acétyl-2 hydroxy-4 toluène	1b	0,2	8

3°) *Produits de décomposition de l'hydroperoxyde* Ia

Les sous-produits, séparés à côté de l'hydroperoxyde dans l'oxydat brut, peuvent provenir, soit de la décomposition thermique, soit de la décomposition par le résinate de manganèse de cet hydroperoxyde.

Ceci a été vérifié en étudiant la décomposition de Ia dans ces deux conditions.

α) Décomposition thermique

On chauffe à reflux, pendant une journée, 5 g d'acétyl-2 hydroperoxy-8 paracymène dans 100 cm^3 de xylène. Après élimination du solvant, le résidu est chromatographié sur alumine.

On isole successivement :

Fraction	Nature du produit	N° Réf.	Poids g
1	Acétyl-2 isopropényl-4 toluène	1g	1,12
2	Acétyl-2 paracyménol-8	1d	0,78
3	Acétyl-2 hydroxy-4 toluène	1b	0,60

Une quantité importante de produit a été retenue sur la colonne. Il s'agit certainement de polymères de l'acétyl-2 isopropényl-4 toluène.

La décomposition thermique de l'hydroperoxy-8 paracymène conduit, en majeure partie, à l'acétyl-2 paracyménol-8 qui se déshydrate partiellement en acétyl-2 isopropényl-4 toluène.

β) Décomposition en présence de résinate de manganèse

Nous avons tout d'abord remarqué que la pyridine retarde la décomposition thermique : en chauffant pendant une journée l'hydroperoxyde 1a au reflux du benzène, en présence de pyridine, nous n'observons aucune variation de l'indice de peroxyde. En opérant dans les mêmes conditions, mais en l'absence de pyridine, l'indice de peroxyde diminue sensiblement. Si on ajoute un sel de manganèse (résinate ou acétate), ou de cobalt (naphténate), la décomposition est alors totale.

On chauffe à reflux un mélange de 5 g de 1a, 5 g de pyridine et 0,1 g de résinate de manganèse, dans 100 cm^3 de benzène. Au bout de 24 heures de chauffage, le test à IK est négatif : on élimine alors le benzène et la pyridine par distillation, puis le résidu est chromatographié sur alumine.

On isole successivement :

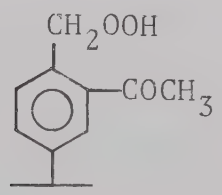
Fraction	Nature du produit	N° Réf.	Poids g
1	Acétyl-2 isopropényl-4 toluène	1g	0,2
2	Peroxy-8,8' di(acétyl-2 paracymène)	1k	0,1

Fraction	Nature du produit	N° Réf.	Poids g
3	Diacétyl-2,4 toluène	1j	0,5
4	Acétyl-2 paracyménol-8	1d	2,0

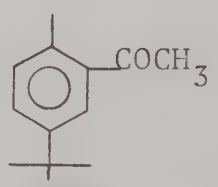
La décomposition de l'acétyl-2 hydroperoxy-8 paracymène en présence de résinate de Mn conduit essentiellement à l'acétyl-2 paracyménol-8, mais on remarque également la formation de diacétyl-2,4 toluène.

4°) Bilan de l'autoxydation de l'acétyl-2 paracymène

Par comparaison avec le paracymène ([37]), l'autoxydation de l'acétyl-2 paracymène pourrait conduire à deux hydroperoxydes: l'acétyl-2 hydroperoxy-8 paracymène, 1a, et l'hydroperoxy-7 paracymène 1n. Nous n'avons mis en évidence que la formation de l'hydroperoxyde tertiaire 1a .



1n



1a

L'acétyl-2 hydroperoxy-7 paracymène ne s'est donc pas formé en quantité appréciable, alors que dans le cas du paracymène, l'hydroperoxyde homologue se forme dans la proportion de 20%.

D'autre part, l'étude des produits de décomposition de l'hydroperoxyde 1a, met en évidence l'influence du résinate

de manganèse sur la nature des produits d'autoxydation.

C - IDENTIFICATION ET SYNTHESE DE DERIVES DE L'ACETYL-2 PARACYMENE

ACETYL-2 HYDROXY-4 TOLUENE 1b

En présence d'un catalyseur acide (SO_4H_2, SO_2, PO_4H_3, etc...), l'hydroperoxyde d'acétyl-2 paracymène se décompose pour donner le phénol correspondant : l'acétyl-2 hydroxy-4 toluène et de l'acétone.

On dissout 0,1 mole d'hydroperoxyde 1a dans 50 cm^3 d'acétone. On ajoute à froid, et en agitant, une solution de 1 g de H_2SO_4 dans 50 cm^3 d'acétone. Après chauffage à reflux pendant 2 heures, le produit de la réaction est noyé dans 100 cm^3 d'eau puis extrait à l'éther.

Le phénol est séparé sous forme de sel de sodium par lavage avec une solution de soude à 20%. La couche alcaline est ensuite lavée à l'éther et acidifiée par une solution aqueuse glacée de H_2SO_4 à 10%. Le phénol ainsi régénéré est de nouveau extrait à l'éther puis lavé à l'eau. Après séchage et élimination du solvant il est recristallisé dans l'eau. On obtient 10 g (Rdt = 65%) d'acétyl-2 hydroxy-4 toluène.

F = 130°

Analyse : $C_9H_{10}O_2$, Calc.% : C 72,00 H 6,67 O 21,33
Tr. : 72,19 6,85 21,36

Remarque : on peut utiliser comme hydroperoxyde de départ, soit l'hydroperoxyde purifié par chromatographie ou enrichi par distillation pelliculaire, soit l'oxydat brut, quelle que soit sa concentration en hydroperoxyde. Une purification longue et délicate est ainsi évitée. Dans ce cas, le phénol,

recristallisé dans l'eau, n'est pas parfaitement blanc. On procède alors de la façon suivante : 10 g de phénol sont redissous dans 200 cm^3 d'éther de pétrole, puis agités sur 20 g d'alumine neutre pour chromatographie. Après filtration et évaporation du solvant, il est recristallisé dans le benzène.

(HYDROXY-1 ETHYL)-2 HYDROXY-4 TOLUENE 1c

Ce phénol-alcool est obtenu en réduisant l'acétyl-2 hydroxy-4 toluène par $LiAlH_4$, en grand excès, dans l'éther anhydre.

On ajoute à froid une solution de 7,5 g (0,05 mole) de 1b dans 300 cm^3 d'éther anhydre, à 7,6 g (0,20 mole) de $LiAlH_4$ en suspension dans 50 cm^3 d'éther anhydre. Après agitation pendant une heure, on hydrolyse, puis la couche éthérée est lavée et séchée sur Na_2SO_4 anhydre. Après évaporation du solvant sous vide, le résidu, pris en masse, est recristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

On obtient 4,5 g (Rdt = 60%) d'(hydroxy-1 éthyl)-2 hydroxy-4 toluène 1c.

F = 102°

Analyse : $C_9H_{12}O_2$, Calc.% : C 71,12 H 7,89 O 21,08
Tr. : 71,29 7,93 21,10

ACETYL-2 PARACYMENOL-8 1d

L'hydroperoxyde 1a, réduit par le sulfite de sodium en milieu hydrométhanolique, donne l'alcool tertiaire correspondant 1d. Cet alcool a été synthétisé par ailleurs à partir du cyano-2 acétyl-4 toluène, 4d, sur lequel nous avons fait réagir, à chaud, l'iodure de méthylmagnésium en excès (page 164).

Les constantes physiques, ainsi que les spectres infrarouges du produit obtenu selon les deux voies sont les mêmes.

En réduisant 5,2 g (0,025 mole) d'hydroperoxyde 1a, par Na_2SO_3 en milieu hydrométhanolique, on obtient 2,9 g (Rdt = 60%) d'acétyl-2 paracyménol-8:

$Eb_{0,1}$ = 105°

n_D^{20} = 1,5400

d_4^{20} = 1,065

Analyse : $C_{12}H_{16}O_2$, Calc.% : C 75,00 H 8,33 O 16,67
Tr. : 75,07 8,14 16,79

Spectre I.R. : (fig. *10*).

Remarque : le même alcool est obtenu par réduction, dans les mêmes conditions, de l'oxydat brut.

(HYDROXY-1 ETHYL)-2 PARACYMENOL-8 1e

Ce diol a été préparé par hydrogénation, soit de l'hydroperoxyde 1a, soit de l'alcool tertiaire qui en dérive par réduction, 1d.

1°) A partir de l'acétyl-2 hydroperoxy-8 paracymène

On agite sous atmosphère d'hydrogène, en présence de 5 g de nickel de Raney, une solution de 1,04 g (0,05 mole) de 1a dans 50 cm^3 d'alcool absolu, à laquelle on ajoute 1 cm^3 de potasse alcoolique à 5%.

La moitié du volume théorique d'hydrogène est absorbé en 1 heure. Au bout de 15 heures la réaction est terminée. Le nickel est alors séparé du milieu par filtration,

l'alcool est évaporé sous vide et le résidu, dissous dans de l'éther, est lavé à l'eau. La solution éthérée est évaporée, le diol est ensuite recristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

On obtient 0,5 g (Rdt = 52%) d'(hydroxy-1 éthyl)-2 paracymènol-8, sous forme de poudre blanche légèrement soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther de pétrole.

F = 102°

Analyse : $C_{12}H_{18}O_2$, Calc.% : C 74,23 H 9,28 O 16,49
Tr. : 74,50 9,17 16,06

2°) *A partir de l'acétyl-2 paracyménol-8* 1d

a) Hydrogénation catalytique

Selon le même mode opératoire que précédemment, on traite 1,92 g (0,01 mole) de 1d. Après 5 heures d'agitation, on extrait 1,3 g (Rdt = 70%) d'(hydroxy-1 éthyl)-2 paracyménol-8.

F = 102°

b) Réduction par $LiAlH_4$

La réduction du groupement acétyle par $LiAlH_4$, plus rapide, conduit au diol avec un rendement supérieur.

A partir de 9,6 g (0,05 mole) d'acétyl-2 paracyménol-8, on recueille 8g (Rdt = 82%) d'(hydroxy-1 éthyl)-2 paracyménol-8.

F = 102°

ACETYL-2 ISOPROPENYL-4 TOLUENE 1g

La déshydratation de 1d a lieu à 180°, sous vide, en présence de $KHSO_4$ et d'une petite quantité d'hydroqui-

none pour éviter la polymérisation du dérivé éthylénique formé. Celui-ci est éliminé par distillation au fur et à mesure de sa formation.

On distille entre 180° et 200°, sous 20 mm, 9,6 g (0,05 mole) de cétone alcool 1d en présence de 1 g de $KHSO_4$ et de 0,1 g d'hydroquinone. Après lavage à l'eau, séchage et redistillation, on recueille 6,5 g (Rdt = 75%), d'acétyl-2 isopropényl-4 toluène.

$Eb_{0,05}$ = 52°

n_D^{20} = 1,5528

d_4^{20} = 1,003

Analyse : $C_{12}H_{14}O$, Calc.% : C 82,75 H 9,20 O 8,05

Tr. : 82,58 9,41 7,95

(HYDROXY-1 ETHYL)-2 ISOPROPENYL-4 TOLUENE 1h

Par réduction de la cétone éthylénique précédente, 1g, par $LiAlH_4$, on obtient l'alcool secondaire éthylénique, 1h.

On ajoute une solution de 8,7 g (0,05 mole) de 1g dans 50 cm^3 d'éther anhydre, à 1 g (0,025 mole) de $LiAlH_4$ en suspension dans 50 cm^3 du même solvant. Après 1 heure on extrait et la couche éthérée, décantée puis lavée à l'eau, est séchée sur Na_2SO_4 anhydre. On distille en présence de 0,1 g d'hydroquinone ; on recueille ainsi 6 g (Rdt = 70%) d'(hydroxy-1 éthyl)-2 isopropényl-4 toluène 1h.

$Eb_{0,1}$ = 80°

n_D^{20} = 1,5507

d_4^{20} = 1,002

Analyse : $C_{12}H_{16}O$, Calc.% : C 81,82 H 9,09 O 9,09
Tr. : 81,22 9,10 9,41

Hydrogénation de 1'(hydroxy-1 éthyl)-2 isopropényl-4 toluène

Par hydrogénation d'une solution de 1,76 g (0,01 mole) d'alcool 1h dans 50 cm^3 d'alcool absolu, en présence de 5 g de nickel de Raney, on obtient, au bout de 15 minutes, 1,5 g d'(hydroxy-1 éthyl)-2 paracymène 1i, identique à celui obtenu par réduction de l'acétyl-2 paracymène.

$Eb_{0,15}$ = 83°
n_D^{20} = 1,5158 Litt. [58] n_D^{20} = 1,5160

VINYL-2 ISOPROPENYL-4 TOLUENE 1f

1°) *Déshydratation de l'(hydroxy-1 éthyl)-2 isopropényl-4 toluène 1h*

Dans un appareil à distiller on chauffe 8,8 g de 1h en présence de 1g de $KHSO_4$ et de 0,5 g d'hydroquinone, pendant 1/4 heure à 200° ; on distille ensuite les produits de la réaction en abaissant progressivement la pression jusqu'à 20 mn.

Après redistillation, on recueille 3,2 g (Rdt=40%), de vinyl-2 isopropényl-4 toluène, liquide incolore à forte odeur alliacée, polymérisant très facilement.

$Eb_{0,3}$ = 60°
n_D^{20} = 1,5614

d_4^{20} = 0,928

Analyse : $C_{12}H_{14}$, Calc.% : C 91,14 H 8,86
Tr. : 91,38 8,90

2°) *Déshydratation de l'(hydroxy-1 éthyl)-2 paracyménol-8*

En déshydratant 9,7 g (0,05 mole) d'(hydroxy-1 éthyl)-2 paracyménol-8, selon le mode opératoire précédent, on obtient 3 g (Rdt = 37%) de vinyl-2 isopropényl-4 toluène que l'on purifie par agitation sur alumine, afin d'éliminer les traces d'alcools pouvant subsister.

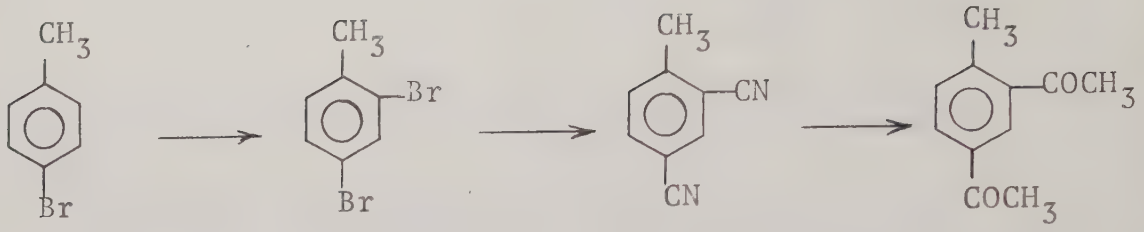
$Eb_{0,1}$ = 59°
n_D^{20} = 1,5610

DIACETYL-2,4 TOLUENE 1j

Le diacétyl-2,4 toluène a été préparé par action du bromure de méthylmagnésium sur le dicyano-2,4 toluène.

Le dibromo-2,4 toluène a déjà été préparé par MILLER ([75]), par bromation directe du parabromotoluène en présence de fer, sans solvant. La réaction effectuée dans les conditions décrites par l'auteur s'étant avérée trop violente, nous avons préféré opérer en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Le dicyanotoluène a été obtenu par action du cyanure cuivreux sur le dibromo-2,4 toluène en présence de pyridine.



1ℓ 1m 1j

1°) Dibromo-2,4 toluène 1ℓ

A 17,1 g (0,1 mole) de parabromotoluène dissous dans 100 cm^3 de CCl_4 et contenant 0,5 g de fer réduit, on ajoute goutte à goutte, à 0°, à l'obscurité et sous forte agitation, 16 g (0,1 mole) de brome. On continue l'agitation pendant 1 heure puis on laisse reposer 1/2 journée. Le fer est séparé du mélange par filtration. On lave à la soude diluée puis à l'eau. Après avoir éliminé le CCl_4 sous vide, on distille à l'aide d'une colonne à bande tournante. On recueille la fraction distillant entre 55° et 58° sous 0,25 mm. Le résidu est du tribromo-2,4,5 toluène (F = 112°) ([75]). La fraction 55°-58° est rectifiée et on obtient 15 g (Rdt = 60%) de dibromo-2,4 toluène.

$Eb_{0,25}$ = 55°

n_D^{20} = 1,6002

d_4^{20} = 1,840

Analyse : $C_7H_6Br_2$, Calc.% : C 33,65 H 2,40 Br 63,97
Tr. : 33,60 2,45 63,95

Remarque : la bromation directe du parabromotoluène donne également une petite quantité de dibromo-4,5 toluène, qui

passe en tête de distillation. La chromatographie en phase vapeur a permis de vérifier la pureté du produit final obtenu.

2°) *Dicyano-2,4 toluène Im*

On chauffe à 200°, pendant 5 heures, 25 g (0,1 mole) de dibromo-2,4 toluène, 25 g de cyanure cuivreux et 25 cm^3 de pyridine. Le dicyano-2,4 toluène est extrait de la masse solide ainsi formée, par broyage et dissolution dans l'éther en présence d'ammoniaque. Après lavage et distillation de la solution éthérée, on obtient 5,5 g (Rdt = 40%) de dicyano-2,4 toluène.

F = 143°

Analyse : $C_9H_6N_2$, Calc.% : C 76,04 H 4,25 N 19,70
Tr. : 76,25 4,44 19,40

3°) *Diacétyl-2,4 toluène Ij*

A une solution de 0,2 mole de bromure de méthylmagnésium, on ajoute 7,1 g (0,05 mole) de dicyanotoluène dissous dans 100 g d'éther anhydre. L'addition terminée, on remplace l'éther par 200 cm^3 de xylène anhydre. Après chauffage à reflux pendant 2 heures, on ajoute lentement 20 cm^3 d'une solution saturée de $ClNH_4$. On chauffe de nouveau à reflux pendant 2 heures.

Après extraction à l'éther, lavage à l'eau et séchage de la solution éthérée, la distillation sous pression réduite permet de recueillir 4,5 g (Rdt = 50%) de diacétyl-2,4 toluène (n_D^{20} = 1,5475) qui cristallise au bout de plusieurs jours.

$Eb_{0,1}$ = 90°

F = 34°

Analyse : $C_{11}H_{12}O_2$, Calc.% : C 75,00 H 6,82 O 18,18
Tr. : 75,57 7,03 17,57

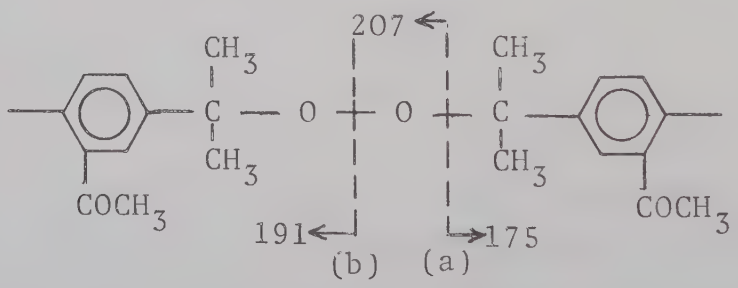
PEROXY-8,8' DI(ACETYL-2 PARACYMENE) 1k

Dans l'oxydat brut de l'acétyl-2 paracymène, ainsi que parmi les produits de décomposition de l'hydroperoxyde 1a, nous avons isolé un composé cristallisé dont la structure a été déterminée par R.M.N. et spectrométrie de masse. Il a été identifié comme étant le peroxy-8,8' di (acétyl-2 paracymène) 1k. F = 83° .

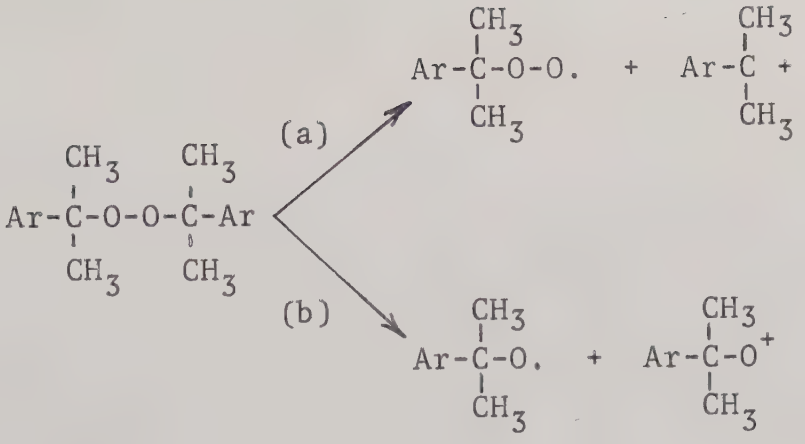
Analyse : $C_{24}H_{30}O_4$, Calc.% : C 75,40 H 7,85 O 16,75
Tr. : 75,32 7,90 17,02

spectre de masse : fig. II

Nous observons le pic moléculaire à m/e = 382 . Le pic de base situé à m/e = 175 correspond à la rupture dissymétrique suivant (a), tandis que le pic 191 peut être dû à la rupture symétrique suivant (b).

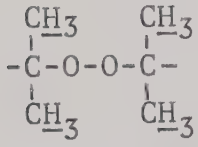


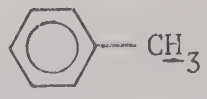
La rupture (a) est favorisée par la stabilité de l'ion et du radical formés ; par contre, nous n'observons pas m/e = 207, l'ion correspondant ROO^+ n'étant pas stable.



Spectre de R.M.N. :

Nous observons :

- 1 singulet à 1,55 ppm (12 protons) : 

- 2 signaux non résolus à 2,45 ppm (12 protons) : $-COC\underline{H}_3$ et 

- 1 massif entre 7 et 7,7 ppm : 6 protons aromatiques.

Ce spectre de R.M.N. confirme la structure attribuée au peroxyde 1k.

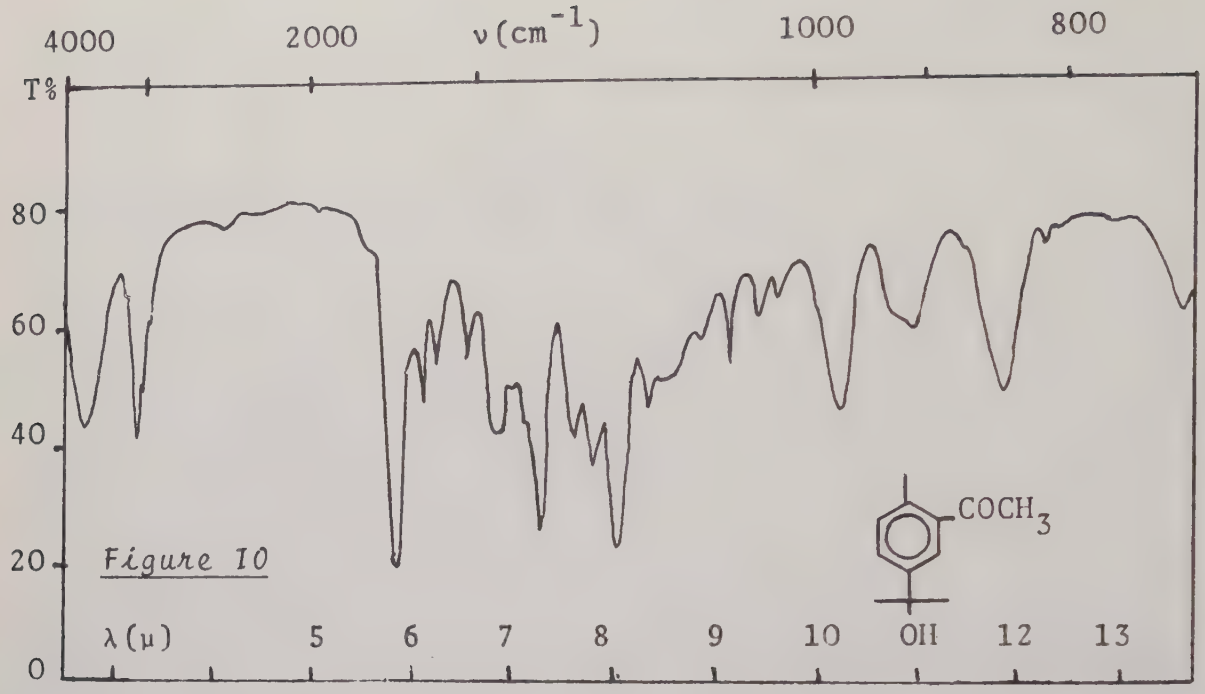


Figure 10

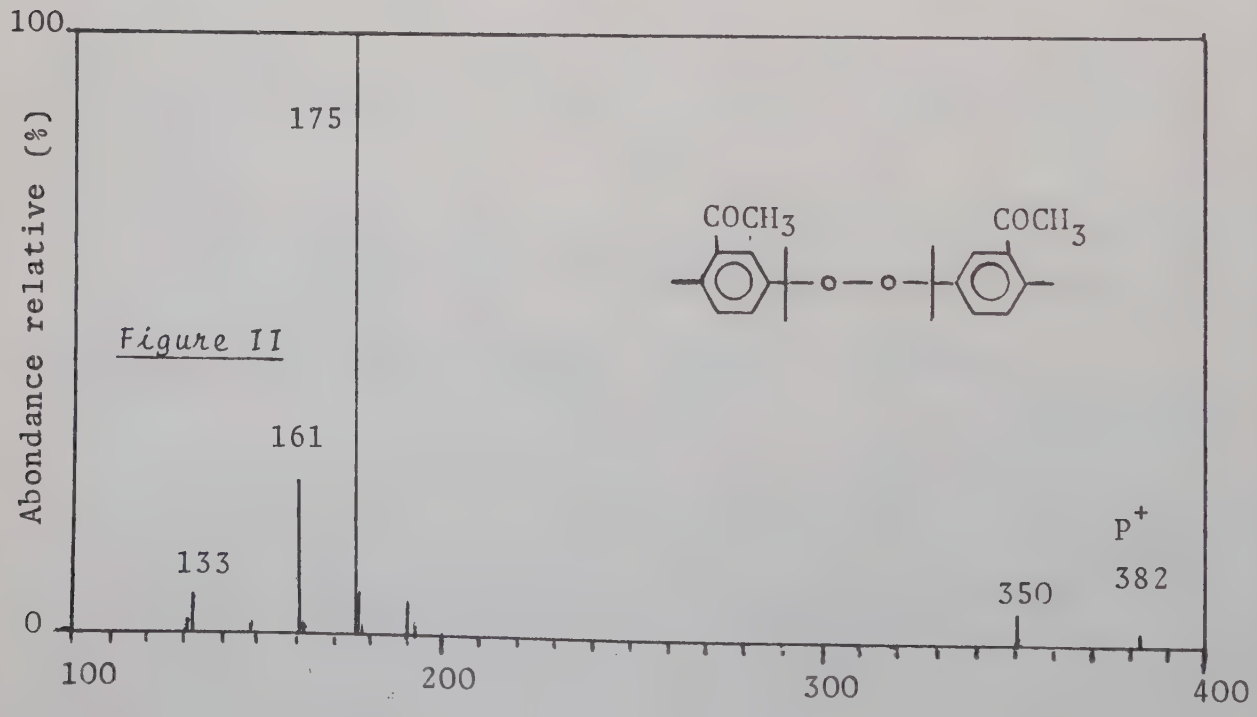
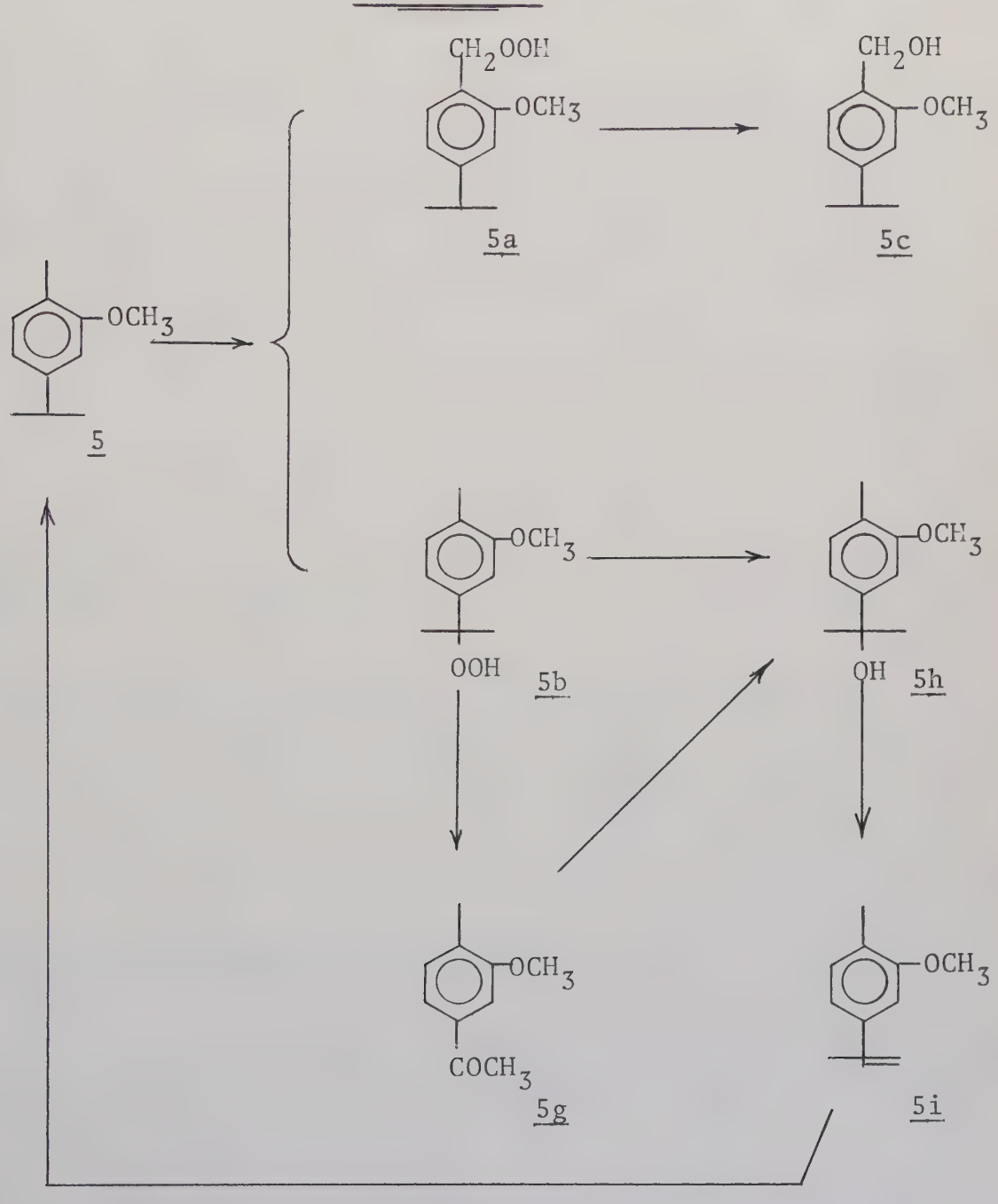


Figure 11

CHAPITRE II

PRODUITS D'AUTOXYDATION D'ETHER-OXYDES DERIVES DU PARACYMENE

I°) PRODUITS D'AUTOXYDATION ET DERIVES DU METHOXY-2 PARACYMENE



Au cours de l'autoxydation du méthoxy-2 paracymène, deux hydroperoxydes peuvent se former : le méthoxy-2 hydroperoxy-7 paracymène, 5a, et le méthoxy-2 hydroperoxy-8 paracymène, 5b.

Ces hydroperoxydes n'ont pas été isolés, mais leur formation a été mise en évidence par l'étude de la nature des produits de réduction de l'oxydat.

En particulier, nous avons isolé deux alcools : le méthoxy-2 paracyménol-7, 5c, et le méthoxy-2 paracyménol-8, 5h, provenant respectivement de 5a et de 5b.

A - ETUDE DE L'OXYDAT REDUIT

100 g d'oxydat brut (IP = 1100), obtenus en faisant barboter de l'oxygène pendant 1 heure dans du méthoxy-2 paracymène à 120° (catalyseur : résinate de Mn + pyridine) ont été réduits par le sulfite de sodium en milieu hydrométhanolique.

Après élimination du méthoxy-2 paracymène en excès, nous avons obtenu, par distillation, 8,2 g d'un mélange, étudié ensuite par chromatographie sur colonne d'alumine (désactivée par 7,5% d'eau).

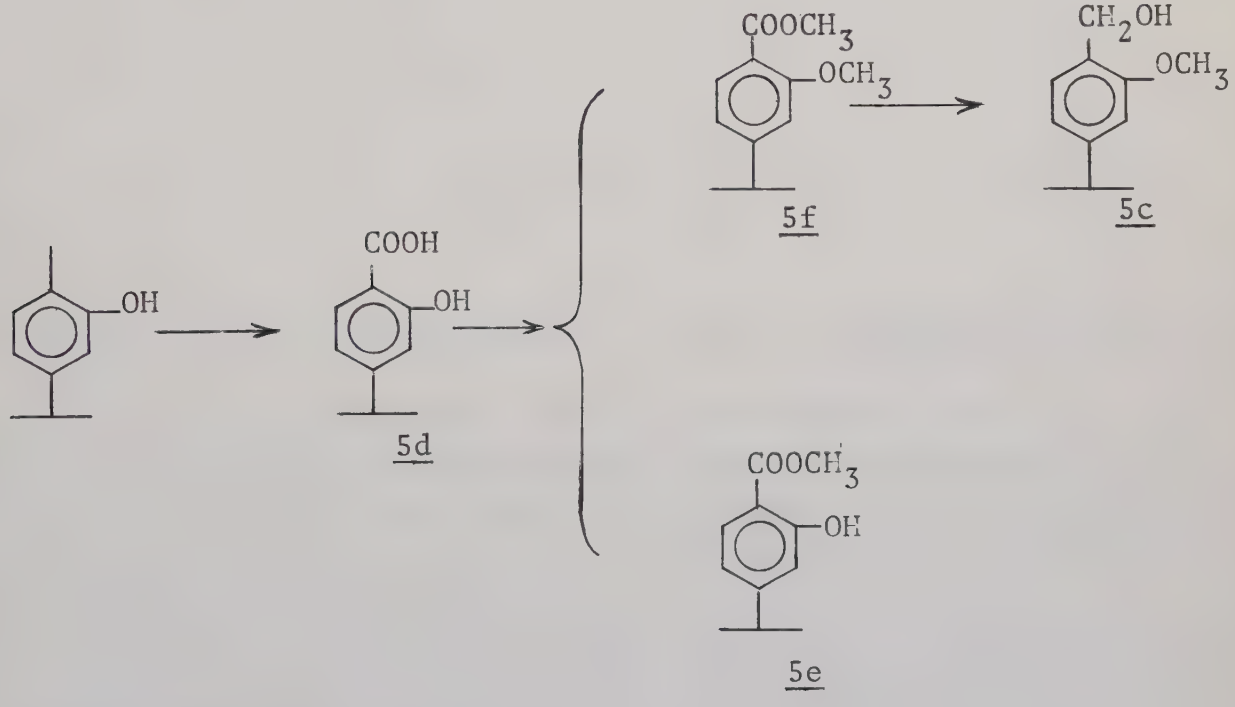
A partir de 3,3 g de ce mélange, nous avons séparé successivement :

Fraction	Nature du Produit	N°Réf.	Poids g	n_D^{20} ou F
1	Méthoxy-2 paracymène	5	0,24	1,5040
2	Méthoxy-2 isopropényl-4 toluène	5i	0,03	1,5435
3	Méthoxy-2 acétyl-4 toluène	5g	0,30	1,5375
4	Méthoxy-2 paracyménol-8	5h	1,71	62°
5	Méthoxy-2 paracyménol-7	5c	0,99	1,5258

B - IDENTIFICATION ET SYNTHESE DE DERIVES DU METHOXY-2 PARACYMENE

1°) *Dérivés du méthoxy-2 hydroperoxy-7 paracymène 5a*

Après réduction de l'oxydat du méthoxy-2 paracymène, nous avons isolé la fraction 5 qui a été identifiée au méthoxy-2 paracyménol-7 par comparaison de son spectre infrarouge avec celui (fig. 12) du produit de référence synthétisé à partir du carvacrol.



ACIDE ISOPROPYL-4 SALICYLIQUE 5d

L'acide isopropyl-4 salicylique a été préparé selon la méthode de BAYRAC ([76]), par oxydation du carvacrol à l'air en présence de potasse fondue.

On chauffe entre 200° et 240°, pendant 8 heures, 100 g de carvacrol et 500 g de potasse, dans un récipient en

fonte, muni d'une gaine thermométrique et d'un agitateur en acier inoxydable. A la fin de la réaction, le mélange, devenu entièrement solide, est refroidi, puis dissous dans 1 litre d'eau. On neutralise par 500 cm^3 environ d'acide chlorhydrique concentré puis on extrait à l'éther en 3 opérations. La phase éthérée, lavée avec le minimum d'eau, est séchée sur Na_2SO_4. On recueille, par distillation sous pression réduite, après le carvacrol n'ayant pas réagi, 26 g (Rdt = 22%) d'acide isopropyl-4 salicylique. Recristallisé dans de l'éther de pétrole, il se présente sous forme de lamelles transparentes.

$Eb_{0,1}$ = 120°

F = 93° Litt. ([76]) F = 93°

Analyse : $C_{10}H_{12}O_3$, Calc.% : C 66,67 H 6,67 O 26,66
Tr. : 66,29 6,74 26,84

METHOXY-2 ISOPROPYL-4 BENZOATE DE METHYLE 5f

9 g (0,05 mole) d'acide isopropyl-4 salicylique sont dissous dans 100 cm^3 d'une solution de soude à 4%. On ajoute 12,6 g (0,1 mole) de sulfate de diméthyle, puis on chauffe 2 heures à reflux.

Après extraction, on recueille par distillation 6g d'hydroxy-2 isopropyl-4 benzoate de méthyle, 5e.

$Eb_{0,1}$ = 72°

n_D^{20} = 1,5238

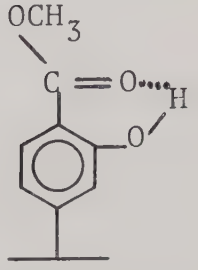
Analyse : $C_{11}H_{14}O_2$, Calc.% : C 68,04 H 7,22 O 24,74
Tr. : 67,86 7,32 24,79

On obtient également 2 g (Rdt = 20%) de méthoxy-2 isopropyl-4 benzoate de méthyle, 5f.

$Eb_{0,1}$ = 95°

n_D^{20} = 1,070

Analyse : $C_{12}H_{16}O_3$, Calc.% : C 69,23 H 7,69 O 23,08
Tr. : 69,47 7,84 23,10



Le rendement en 5f est faible, en raison de la difficulté de méthyler la fonction phénol qui est chélatée avec le carbonyle de la fonction ester.

En méthylant avec le diazométhane, les résultats sont identiques.

METHOXY-2 PARACYMENOL-7 5c

En réduisant par $LiAlH_4$ 10,4 g (0,05 mole) de méthoxy-2 isopropyl-4 benzoate de méthyle, on obtient, après extraction et distillation, 5 g (Rdt = 55%) de méthoxy-2 paracyménol-7 5c (n_D^{20} = 1,5260), qui cristallise au bout de plusieurs jours.

F = 30°

Analyse : $C_{11}H_{16}O_2$, Calc.% : C 73,33 H 8,80 O 17,78
Tr. : 73,05 8,76 17,95

Spectre I.R. (fig. I2)

ν_{C-O} alcool primaire = 1043 cm^{-1}

Spectre de R.M.N. (fig. I3)

Nous observons :

- un doublet (J= 7 Hz) à 1,23 ppm $C\underline{H}_3-CH-C\underline{H}_3$
- entre 2,2 et 3,2 ppm, massif (1 proton) : $CH_3-C\underline{H}-CH_3$
- un singulet à 3,80 ppm (3 protons) : $O - C\underline{H}_3$
- à 4,48 ppm singulet (2 protons) : $-C\underline{H}_2-$ OH
- entre 6,5 et 7,3 ppm : trois protons aromatiques
- à 2 ppm (déplacement chimique variable avec la concentration) : O$\underline{H}$

2°) *Dérivés du méthoxy-2 hydroperoxy-8 paracymène* 5b

METHOXY-2 ACETYL-4 TOLUENE 5g

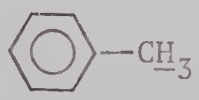
Fraction 3 de la chromatographie :

n_D^{20} = 1,5375

Analyse : $C_{10}H_{12}O_2$: Calc.% : C 73,17 H 7,32 O 19,51
Tr. : 73,71 7,97 18,86

Spectre de R.M.N.

Nous observons :

- à 2,45 ppm : $COC\underline{H}_3$ et 

- à 3,85 ppm : $OC\underline{H}_3$

- entre 6,7 et 7,8 ppm : protons aromatiques.

METHOXY-2 PARACYMENOL-8 5h

Fraction 4 de la chromatographie :

F = 62° (éther de pétrole).

Analyse : $C_{11}H_{16}O_2$, Calc.% : C 73,83 H 8,89 O 17,78
Tr. : 73,23 8,90 17,41

En condensant 0,01 mole d'iodure de méthylmagnésium sur 1,6 g (0,01 mole) de méthoxy-2 acétyl-4 toluène, on obtient 1 g (Rdt = 55%) de méthoxy-2 paracyménol-8, 5h.

F = 62°

Spectre I.R. : (Fig. 14)

ν_{C-O} alcool tertiaire = 1136 cm^{-1}

Spectre de R.M.N. (Fig. 15)

Nous observons :

- un singulet à 1,48 ppm $\underline{CH}_3-C(OH)-\underline{CH}_3$
- un singulet à 2,05 ppm $\underline{CH}_3$ —
- un singulet à 3,80 ppm $\underline{CH}_3-O-$
- un massif entre 6,5 et 7,2 ppm : 3 protons aromatiques.

Le spectre de R.M.N. est donc bien en accord avec la structure proposée pour le méthoxy-2 paracyménol-8.

METHOXY-2 ISOPROPENYL-4 TOLUENE 5i

- fraction 2 de la chromatographie :

n_D^{20} = 1,5428

En déshydratant sous vide 3,6 g (0,02 mole) de méthoxy-2 paracyménol-8, à 160°, en présence de $KHSO_4$ et d'hydroquinone, on obtient 1,7 g (Rdt = 52%) de méthoxy-2 isopropényl-4 toluène 5i.

Eb_{20} = 102°

n_D^{20} = 1,5430

Analyse : $C_{11}H_{14}O$, Calc.% : C 81,48 H 8,65 O 9,87
Tr. : 81,91 8,67 9,80

Spectre I.R. :

$\delta_{C=CH_2}$: 887 cm^{-1}

En hydrogénant 0,8 g (0,05 mole) de méthoxy-2 isopropényl-4 toluène par l'hydrogène moléculaire, en présence de nickel de Raney, dans l'alcool absolu, on obtient 0,7 g (Rdt = 85%) de méthoxy-2 paracymène n_D^{20}= 1,5042 .

B - BILAN DE L'AUTOXYDATION DU METHOXY-2 PARACYMENE

Fraction n°	Produit de réduction	N° Réf.	Poids g	M	Moles 10^3	
					CH_3	CH
2	Méthoxy-2 isopropényl-4 toluène	5i	0,075	162		0,45
3	Méthoxy-2 acétyl-4 toluène	5g	0,75	164		4,57
4	Méthoxy-2 paracyménol-8	5h	4,27	180		23,70
5	Méthoxy-2 paracyménol-7	5c	2,47	180	13,75	
	Total				13,75	28,72
	Pourcentage d'attaque par groupement				32,3	67,7
	Réactivité relative d'un atome d'hydrogène				16	100

Dans le tableau précédent, nous indiquons le nombre de molécules des dérivés contenus dans 100 g d'oxydat réduit par le sulfite de sodium. Nous attribuons ces nombres de molécules au groupement sur lequel a eu lieu l'attaque oxydante. Nous ramenons ensuite ces valeurs à l'atome d'hydrogène. En donnant la valeur 100 à l'hydrogène situé sur le carbone 8 (isopropyle), nous obtenons ainsi la réactivité relative de chaque hydrogène situé sur le carbone 7 .

Nous constatons que, contrairement au cas de l'acétyl-2 paracymène, nous trouvons des dérivés de deux hydroperoxydes 5a et 5b dans les proportions respectives de 30% et 70% alors que, dans le cas du paracymène, les hydroperoxydes homologues se forment dans la proportion de 20% et 80%.

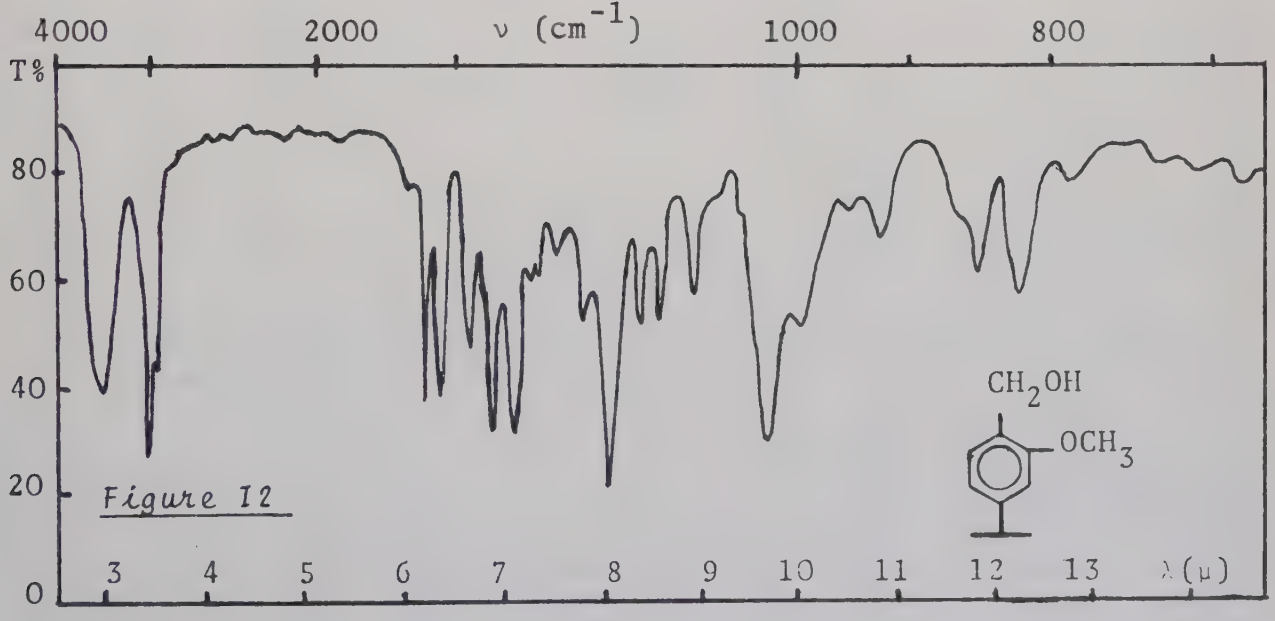


Figure 12

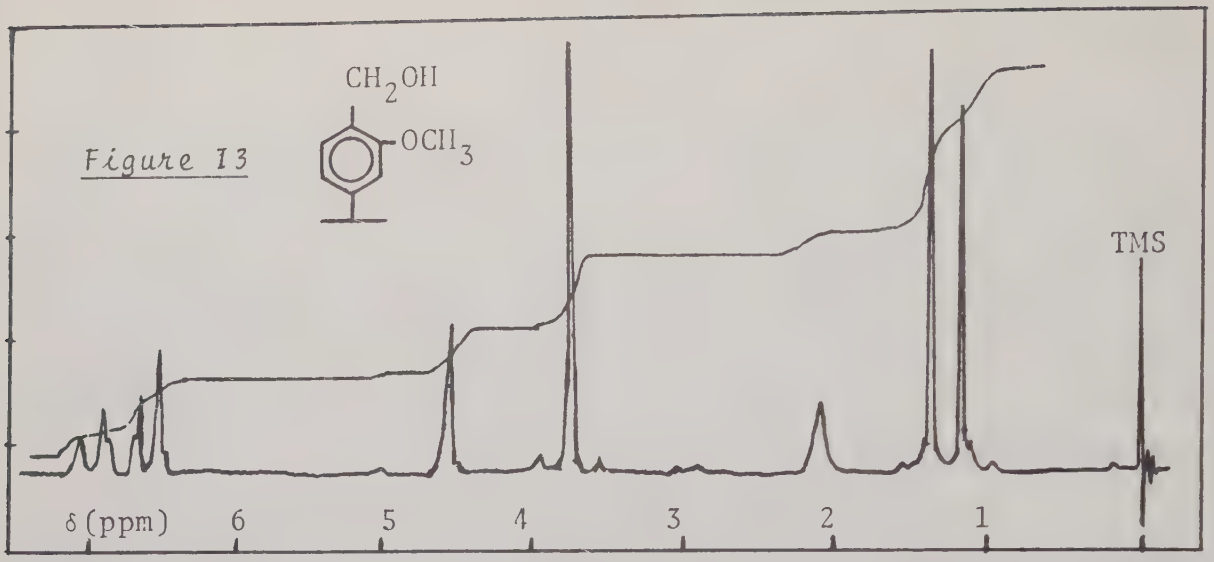


Figure 13

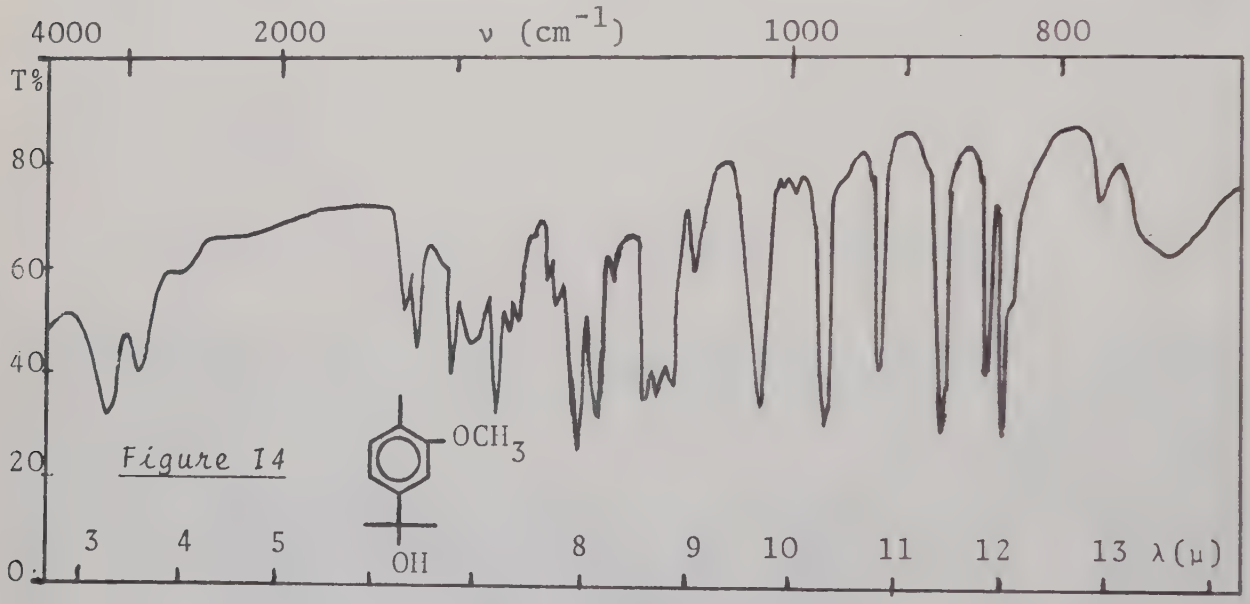


Figure 14

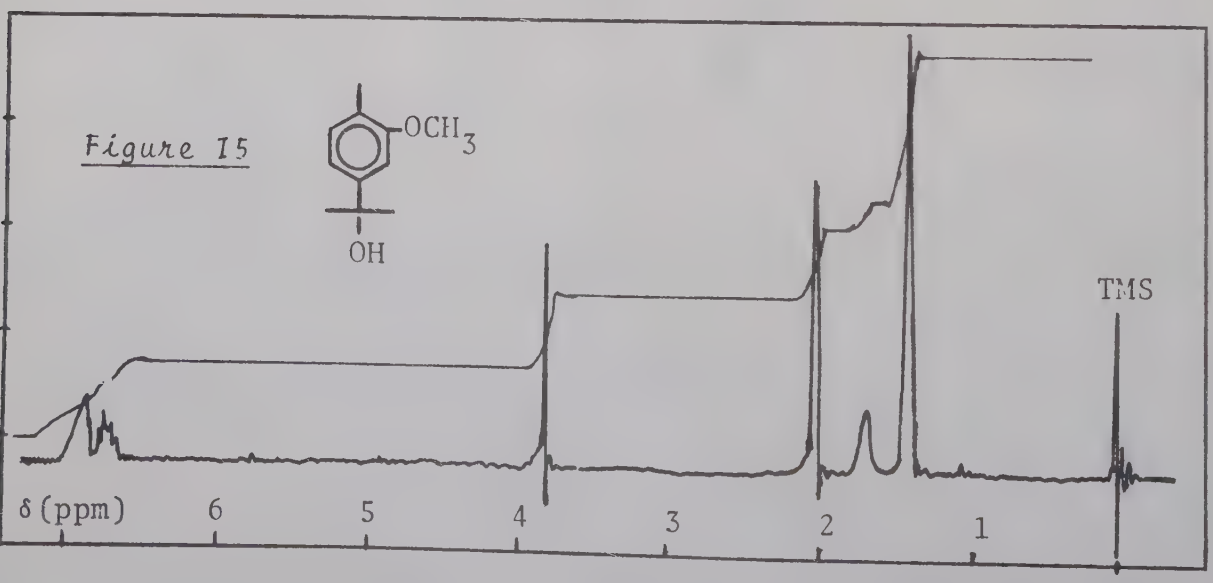
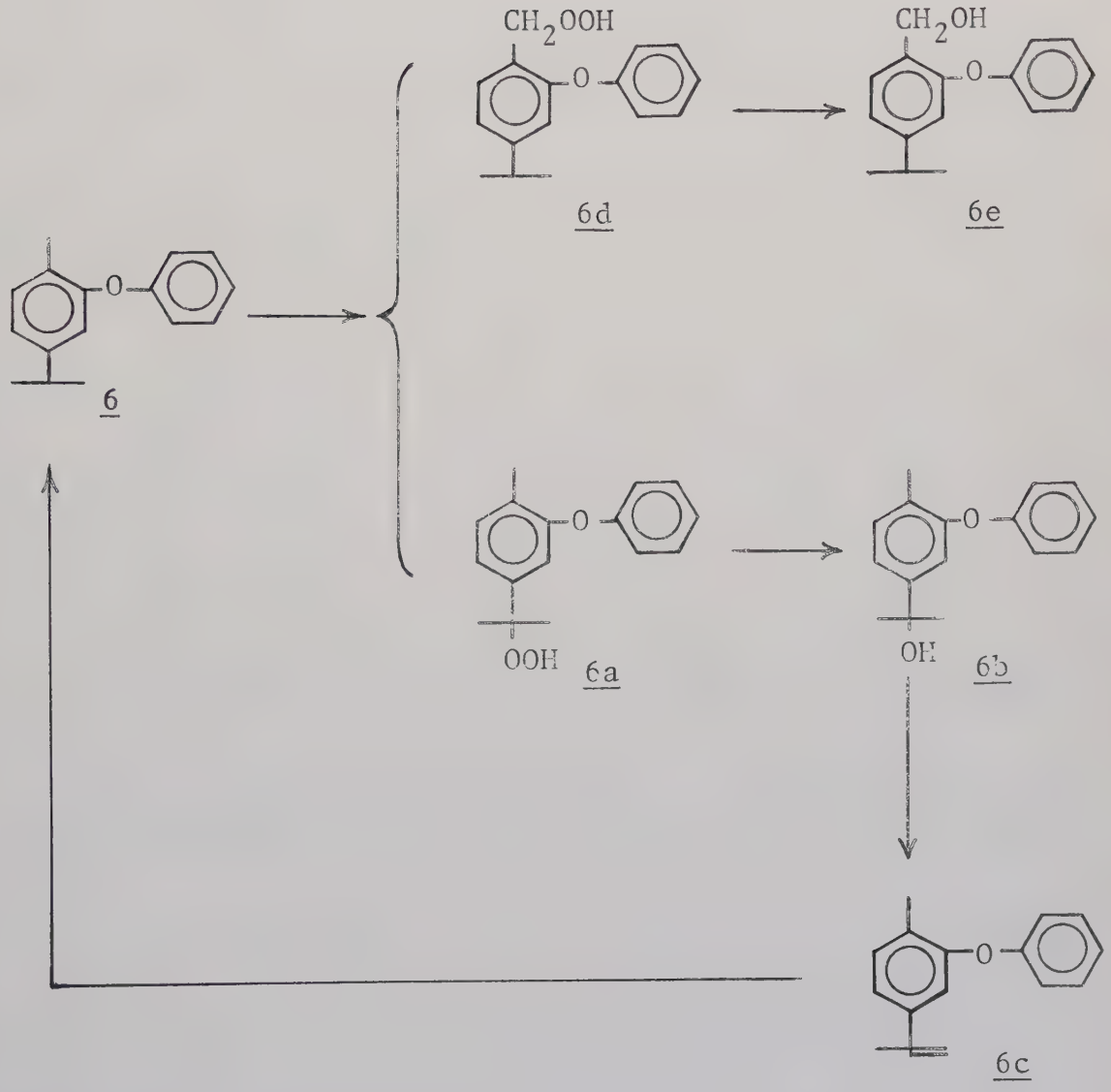


Figure 15

2°) PRODUITS D'AUTOXYDATION ET DERIVES DU PHENOXY-2 PARACYMENE



L'autoxydation du phénoxy-2 paracymène conduit principalement au phénoxy-2 hydroperoxy-8 paracymène et à une très faible quantité de phénoxy-2 hydroperoxy-7 paracymène 6d.

A - ETUDE DE L'OXYDAT REDUIT

10 g d'oxydat (IP = 1200) réduit par le sulfite de sodium en milieu hydrométhanolique sont chromatographiés sur colonne d'alumine désactivée par 5% d'eau. Nous isolons successivement :

Fraction	Nature	N° Réf.	Poids g	% molaire environ
1	Phénoxy-2 paracymène	6	8,80	
2	Traces de cétone			
3	Phénoxy-2 paracyménol-8	6b	0,98	95
4	Phénoxy-2 paracyménol-7	6e	0,05	5

B - IDENTIFICATION ET SYNTHESE DES DERIVES DU PHENOXY-2 PARACYMENE

PHENOXY-2 PARACYMENOL-8 6b

Fraction n° 3

F = 66° (éther de pétrole)

Analyse : $C_{16}H_{18}O_2$, Calc.% : C 79,34 H 7,44 O 13,22

Tr. : 79,70 7,18 13,26

Spectre I.R. (Fig. 16)

ν_{CO} tertiaire = massif vers 1150 cm^{-1}

Spectre de R.M.N. (fig.17)

On observe :

- 1 singulet à 1,42 ppm : $\underline{CH_3}\text{-}\overset{\overset{|}{}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}\text{-}\underline{CH_3}$

- 1 singulet à 2,18 ppm

- 1 massif entre 6,7 et 7,3 ppm : 8 protons aromatiques.

- à 1,8 ppm (variable avec la dilution) : -OH

PHENOXY-2 PARACYMENOL-7 6e

Fraction n° 4

Spectre I.R. (fig. 18)

$\nu_{CO\ primaire}$ = massif vers 1050 cm^{-1}

Spectre R.M.N. (fig. 19)

On observe :

- centré à 1,20 ppm 1 doublet, (J= 7 Hz) : $\underline{CH_3}\text{-}CH\text{-}\underline{CH_3}$

- 1 massif centré vers 2,7 ppm : $CH_3\text{-}\underline{CH}\text{-}CH_3$

- 1 singulet à 4,52 ppm : $\text{-}\underline{CH_2}OH$

- entre 6,6 et 7,5 ppm : 8 protons aromatiques

- à 2,3 ppm (variable avec la dilution) : OH

PHENOXY-2 ISOPROPENYL-4 TOLUENE, 6c

La déshydratation de 1,6 g de phénoxy-2 paracyménol-8, à 160° sous vide, par $KHSO_4$, conduit à 1,2 g (Rdt = 82%) de phénoxy-2 isopropényl-4 toluène.

$Eb_{0,3}$ = 120°

F = 47°

Analyse : $C_{16}H_{16}O$, Calc.% : C 85,72 H 7,14 O 7,14
Tr. : 85,75 7,20 6,91

Spectre I.R.

δ $C=CH_2$: 890 cm^{-1}

Hydrogénation : en hydrogénant 1g de 6c par l'hydrogène moléculaire sous pression atmosphérique et en présence de nickel de Raney dans l'alcool absolu, on obtient 0,9 g (Rdt = 90%) de phénoxy-2 paracymène, caractérisé par son indice de réfraction et son spectre infrarouge.

n_D^{20} = 1,5530

FRACTION 2

La fraction 2 est constituée par des traces de dérivé cétonique ; ce produit n'a pu être identifié formellement, mais il semble qu'il s'agisse du phénoxy-2 acétyl-4 toluène, produit normal de décomposition de l'hydroperoxyde tertiaire 6a.

C - BILAN DE L'AUTOXYDATION DU PHENOXY-2 PARACYMENE

L'autoxydation en présence de résinate de manganèse et de pyridine, du phénoxy-2 paracymène conduit à deux hydroperoxydes : l'un primaire, le phénoxy-2 hydroperoxy-7 paracymène (5%)

résultant de l'attaque sur le carbone 7 et l'autre tertiaire, le phénoxy-2 hydroperoxy-8 paracymène provenant de l'attaque sur le groupement isopropyle (95%).

La réactivité de chacun des atomes d'hydrogène situés sur le carbone 7, comparée à la valeur 100 donnée arbitrairement au CH du groupement isopropyle est :

$$5 \times \frac{1}{3} \times \frac{100}{95} = 1,6$$

Cette valeur est très inférieure à celle trouvée dans les mêmes conditions pour le méthoxy-2 paracymène (16) . Cette différence de réactivité entre les deux éther-oxydes peut être attribuée en première approximation à l'encombrement stérique dû au groupement phénoxy. Le groupement phénoxy beaucoup plus volumineux que le méthoxy, diminue la possibilité d'attaque sur le CH_3 situé en ortho.

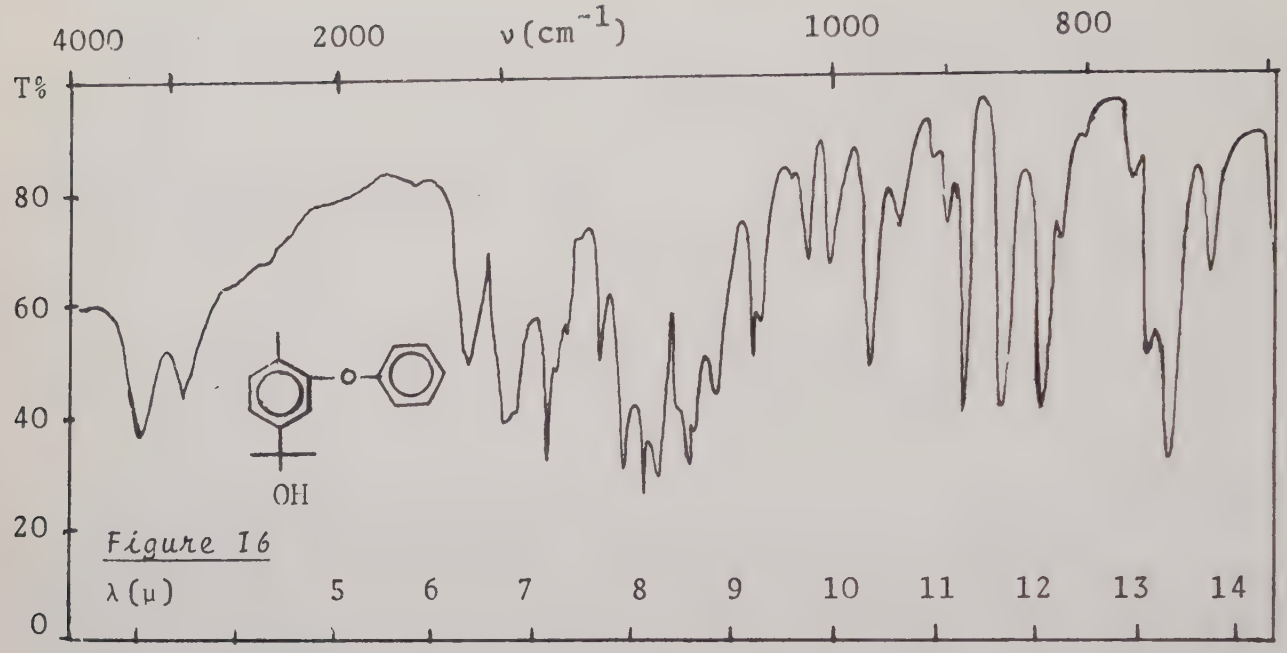


Figure 16

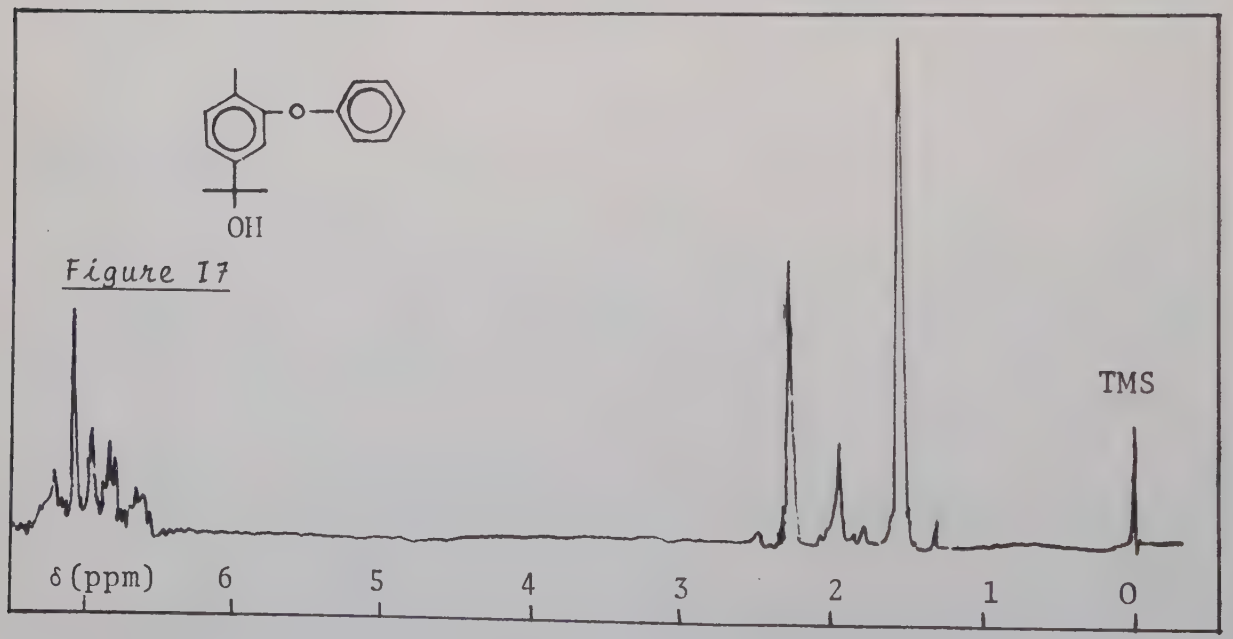


Figure 17

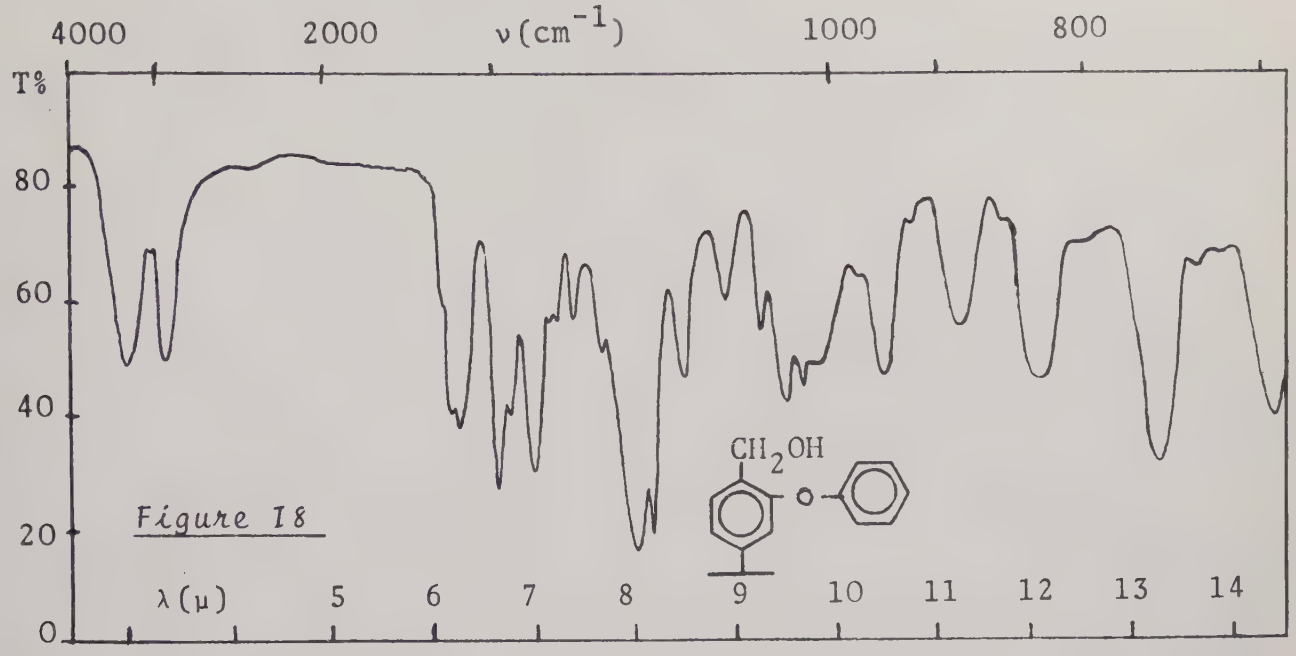


Figure 18

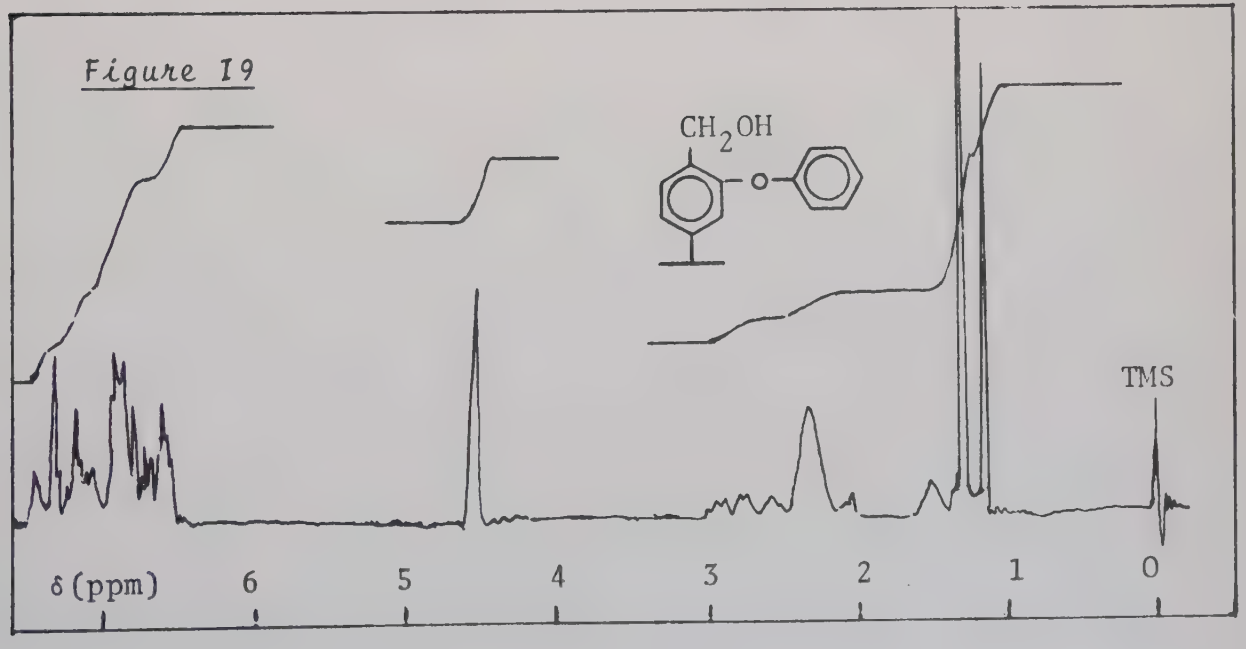
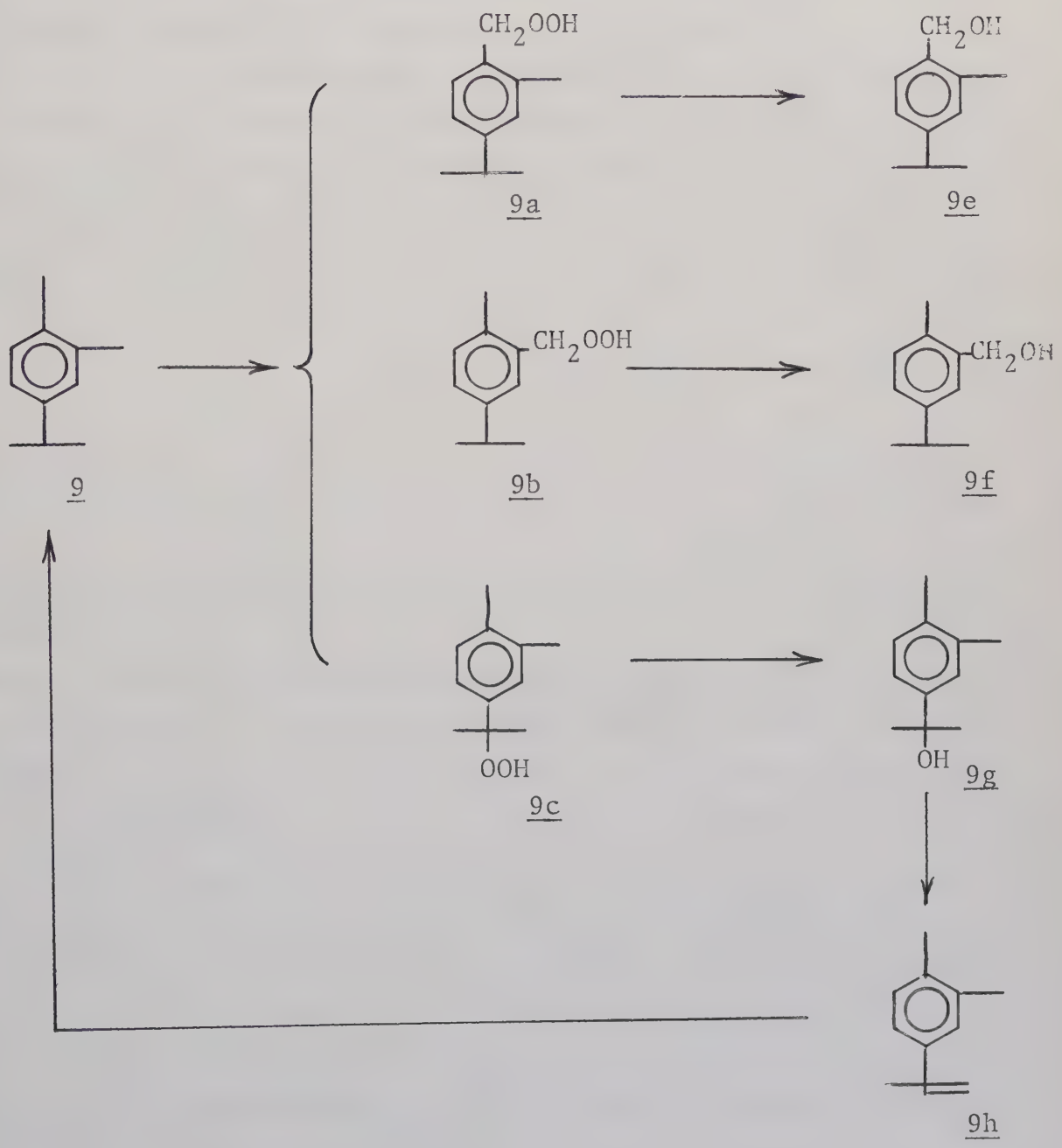


Figure 19

CHAPITRE III

PRODUITS D'AUTOXYDATION ET SYNTHESE DE CARBURES DERIVES DU PARACYMENE

I°) PRODUITS D'AUTOXYDATION ET DERIVES DU METHYL-2 PARACYMENE



L'autoxydation du méthyl-2 paracymène, 9, conduit à trois hydroperoxydes : le méthyl-2 hydroperoxy-7 paracymène, 9a, l'hydroperoxyméthyl-2 paracymène, 9b, et le méthyl-2 hydroperoxy-8 paracymène, 9c.

Les positions d'attaque ont été mises en évidence par la nature des alcools obtenus par réduction de l'oxydat.

Les deux alcools primaires isomères n'ont pu être séparés, mais leur dosage est rendu possible en R.M.N., par les déplacements chimiques différents des protons des groupements isopropyles. Le résultat du dosage par résonance magnétique nucléaire a été confirmé par chromatographie en phase vapeur.

A - ETUDE DE L'OXYDAT REDUIT

10 g d'oxydat (IP = 1250) sont réduits par Na_2SO_3 en milieu hydrométhanolique puis chromatographiés sur colonne d'alumine désactivée par 5% d'eau. Nous isolons successivement:

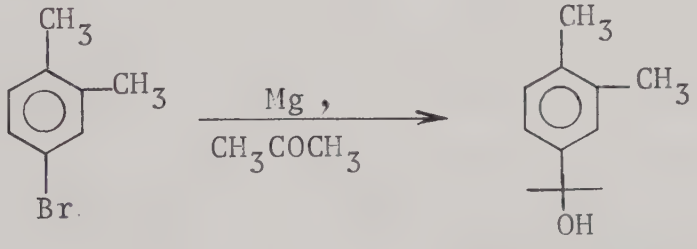
Fraction N°	Nature	N°Réf.	Poids g	% moles environ
1	Méthyl-2 paracymène	9	8,80	
2	Cétone		traces	
3	Méthyl-2 paracyménol-8	9g	0,70	70
4	Mélange d'alcools primaires	9e 9f	0,30	30

B - IDENTIFICATION ET SYNTHESE DE DERIVES DU METHYL-2 PARACYMENE

1°) Dérivés du méthyl-2 hydroperoxy-8 paracymène 9c

METHYL-2 PARACYMENOL-8 9g

La fraction 3 de la chromatographie a été identifiée au méthyl-2 paracyménol-8 par comparaison de son spectre I.R. avec celui du composé de référence synthétisé à partir du bromo-4 orthoxylène :



On condense à 0°, 29 g (0,5 mole) d'acétone sur un magnésien préparé à partir de 93 g (0,5 mole) de bromo-4 orthoxylène.

Après hydrolyse par NH_4Cl, extraction à l'éther et distillation, on obtient 66 g (Rdt = 80%) de méthyl-2 paracyménol-8.

n_D^{20} = 1,5202

d_4^{20} = 0,9800

Analyse : $C_{11}H_{16}O$, Calc.% : C 80,50 H 9,75 O 9,75
Tr. : 80,45 9,78 9,67

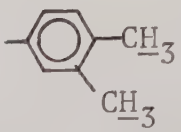
Spectre I.R. : (fig. 20)

νCO tertiaire = 1170 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : (Fig. 21)

On observe :

- un singulet à 1,44 ppm : $\underline{CH_3}-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{|}{C}}-\underline{CH_3}$

- un singulet à 2,19 ppm 

- un massif entre 6,8 et 7,3 ppm : 3 protons aromatiques.

ISOPROPENYL-4 ORTHOXYLENE, 9h

Par déshydratation de 16,4 g (0,1 mole) de méthyl-2 paracyménol-8, en présence de $KHSO_4$, on obtient 12 g (Rdt= 82%) d'isopropényl-4 orthoxylène.

$n_D^{20} = 1,5339$

$d_4^{20} = 0,9078$

Analyse : $C_{11}H_{14}$, Calc.% : C 90,41 H 9,59

Tr. : 90,35 9,62

Spectre I.R. :

$\delta_{C=CH_2} = 885\ cm^{-1}$

Par hydrogénation de 14,6 g (0,1 mole) d'isopropényl-4 orthoxylène en présence de Nickel de Raney et d'hydrogène moléculaire, sous la pression atmosphérique on obtient : 12,2 g (Rdt = 85%) de méthyl-2 paracymène identifié par son spectre I.R. et son indice de réfraction :

$n_D^{20} = 1,4998$

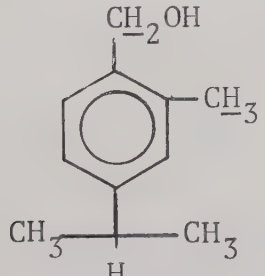
2°) *Dérivés du méthyl-2 hydroperoxy-7 paracymène (9a) et hydroperoxy méthyl-2 paracymène (9b)*

Le spectre I.R. (fig. 22) de la fraction 4 montre qu'il s'agit d'un ou plusieurs alcools primaires :

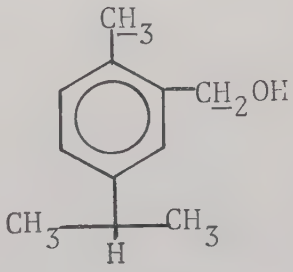
$\nu_{CO\ primaire}$ = massif vers 1030 cm^{-1}

Le spectre de masse présente un seul pic moléculaire à m/e = 178 attribuable à un alcool primaire (perte de H_2O et de $CH_3^{\cdot}$, présence de CH_2OH^+).

Les spectres de R.M.N. effectués dans le benzène et le CCl_4 comportent des signaux attribuables aux protons des deux alcools primaires susceptibles de se former :



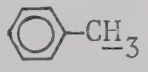
9e



9f

En effet, nous observons :

spectre de R.M.N. dans le benzène : Fig. 23

- vers 1,2 ppm : 2 doublets (J= 7 Hz) : CH_3-CH-CH_3 (Fig.25)
- à 2,2 ppm : un pic : 
- à 4,4 ppm : un pic : CH_2OH

Spectre de R.M.N. dans le tétrachlorure de carbone : fig. 24

Le spectre de R.M.N. effectué dans le tétrachlorure de carbone ne fait apparaître qu'un seul doublet (J= 7 Hz) pour les CH_3 du groupement isopropyle. Par contre, on observe deux pics à 2,2 ppm pour les CH_3 situés en 2 dans 9e et en 1 dans 9f. (Fig.26).

En intégrant les deux doublets situés vers 1,2 ppm (Fig. 25) et les deux CH_3 situés vers 2,2 ppm (Fig.26), nous trouvons le même rapport de 17 et 83%.

La valeur la plus faible peut être attribuée à l'isomère 9f, celui dont la formation est la plus défavorisée du point de vue électronique: le point d'attaque se trouvant en méta du groupe isopropyle dans 9f alors qu'il se trouve en para dans l'isomère 9e.

Par chromatographie en phase vapeur sur colonne D.E.G.S. à 120°, on note la présence de deux pics très mal séparés dont on peut néanmoins estimer les proportions à 15 et 85%.

C - BILAN D'AUTOXYDATION DU METHYL-2 PARACYMENE

Les proportions des trois hydroperoxydes formés au cours de l'autoxydation et les réactivités des atomes d'hydrogène correspondants sont les suivantes :

Position d'attaque	Pourcentage d'attaque	Réactivité relative par atome d'hydrogène
Méthyl-1	25	12
Méthyl-2	5	2,4
Isopropyl-4	70	100

D'après ces résultats, nous voyons que le méthyle en position 2 est 5 fois moins réactif que le méthyle en position 1 .

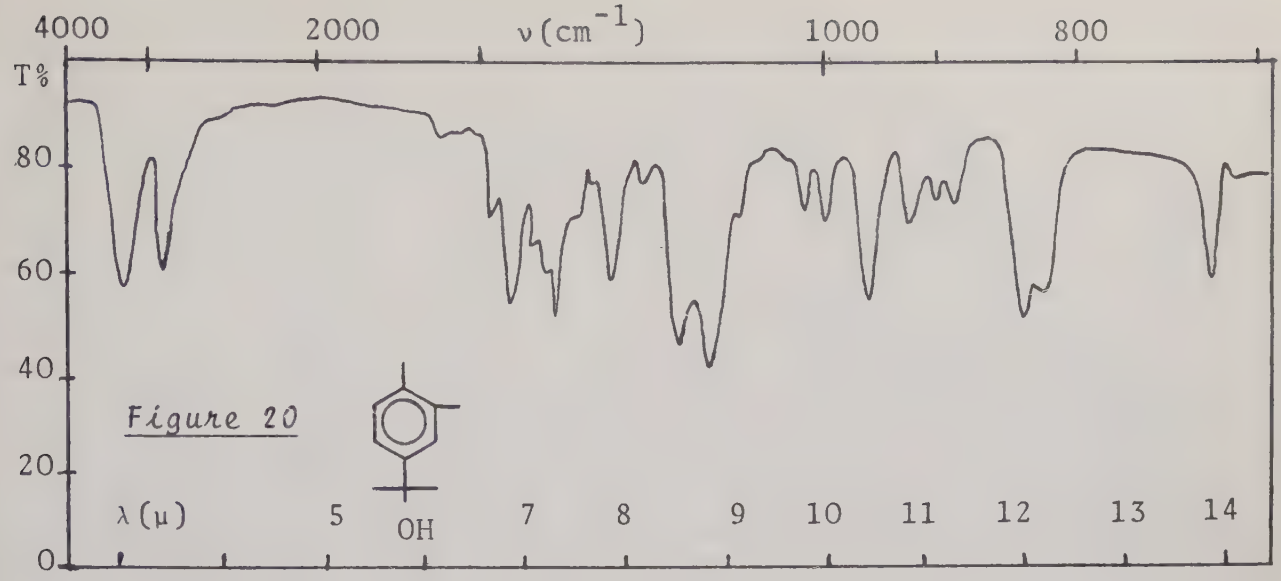


Figure 20

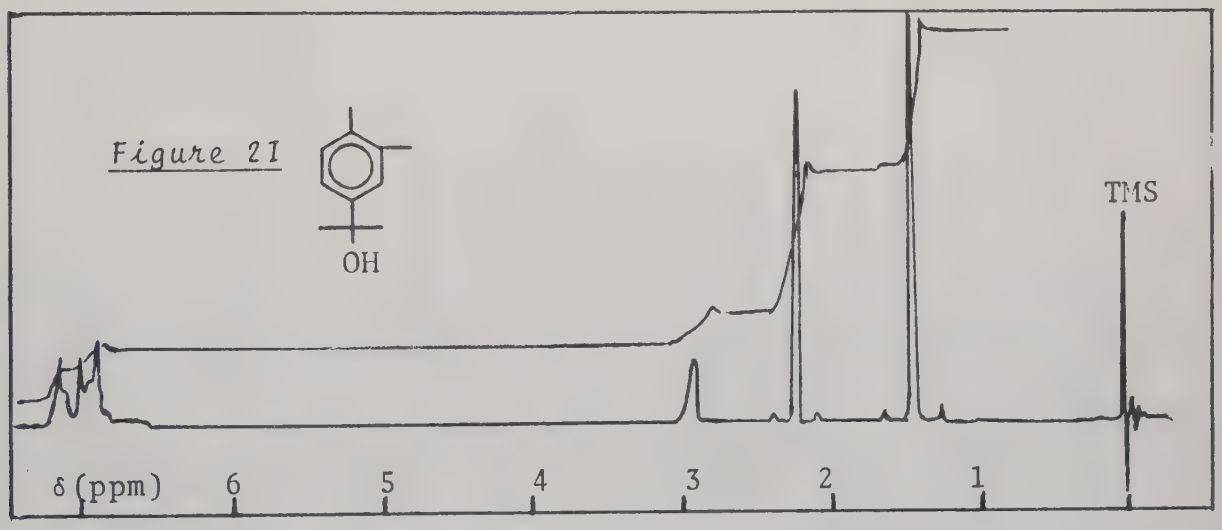


Figure 21

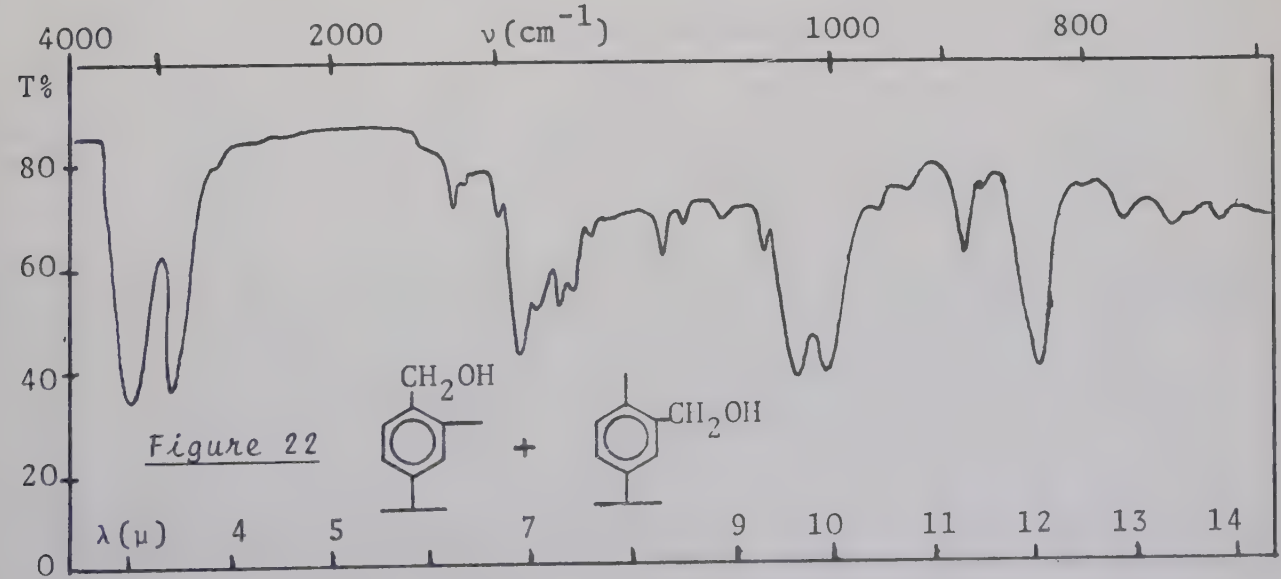


Figure 22

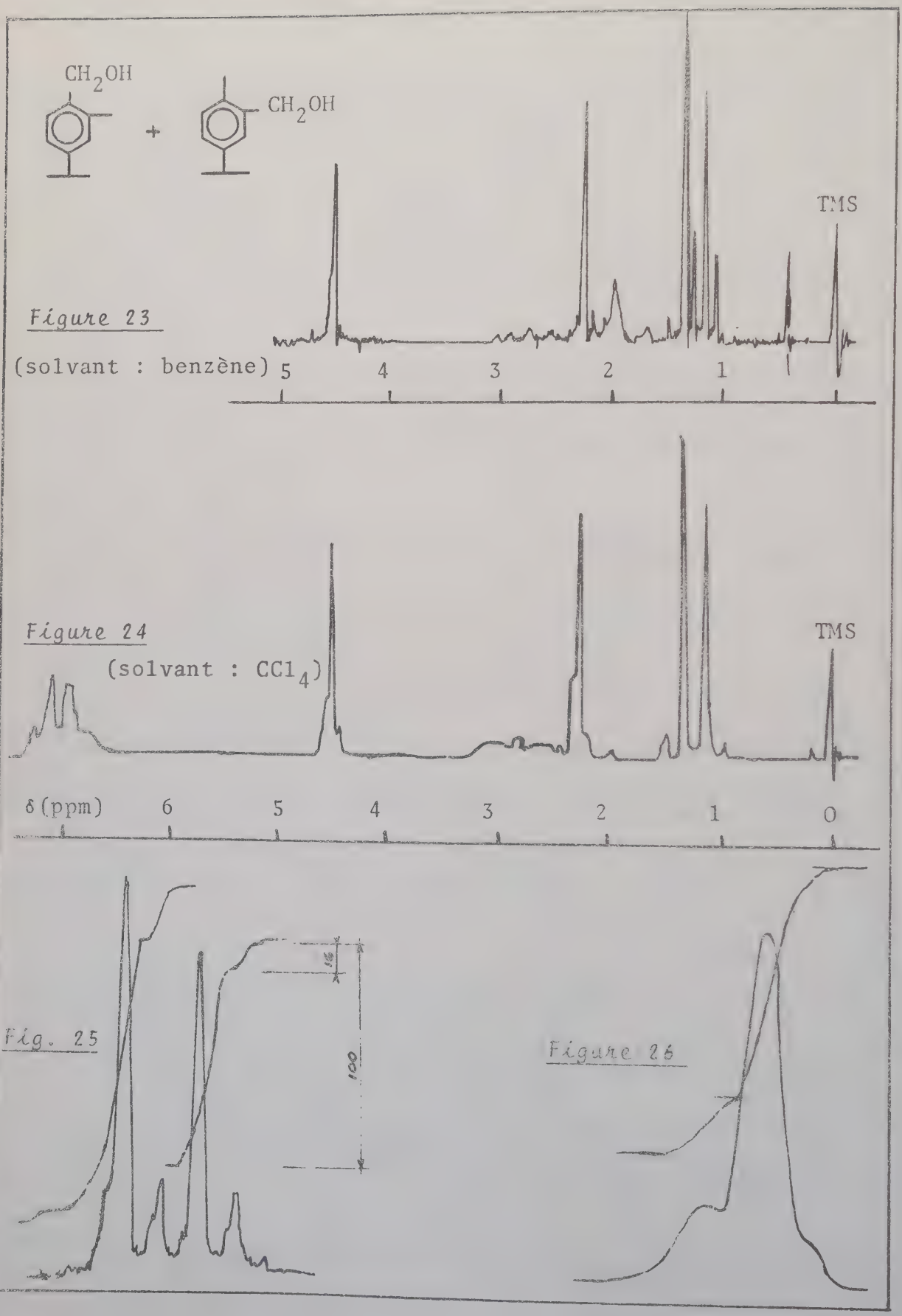


Figure 23

(solvant : benzène)

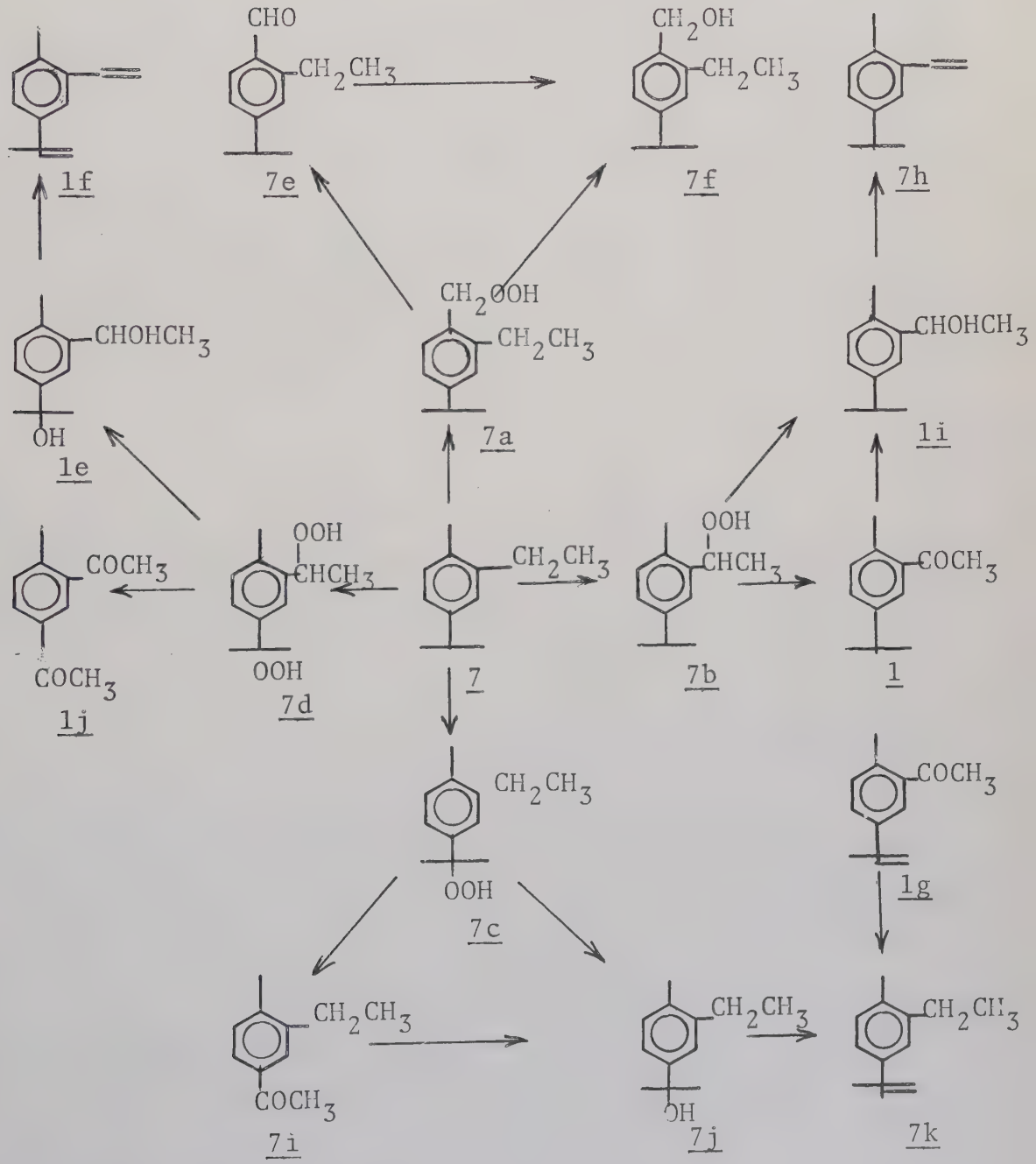
Figure 24

(solvant : CCl_4)

Fig. 25

Figure 26

2°) PRODUITS D'AUTOXYDATION ET DERIVES DE L'ETHYL-2 PARACYMENE



L'autoxydation de l'éthyl-2 paracymène peut avoir lieu en 3 points différents de la molécule : soit sur un carbone primaire, c'est-à-dire le groupe méthyle fixé sur le noyau benzénique, soit sur un carbone secondaire, ce sera alors le CH_2 du groupement éthyle, ou bien sur un carbone tertiaire et ce sera le carbone du groupe isopropyle.

La position d'attaque va être mise en évidence par la nature des alcools obtenus par réduction de l'oxydat, ainsi que des cétones formées par décomposition des hydroperoxydes. Des dérivés insaturés, résultant de la déshydratation des alcools, se trouvent aussi présents dans le milieu de réduction, ainsi que des composés provenant d'un di-hydroperoxyde secondaire-tertiaire.

100 g d'éthyl-2 paracymène ont été autoxydés à 120° en présence de résinate de Mn et de pyridine pendant 1 heure. L'oxydat brut (IP = 1600) a été réduit par Na_2SO_3 en milieu hydrométhanolique.

A - ETUDE DE L'OXYDAT REDUIT

Le produit de réduction(100 g) a été distillé sous pression réduite. En premier lieu, nous avons éliminé 88 g d'éthyl-2 paracymène, puis, nous avons séparé 2 fractions :

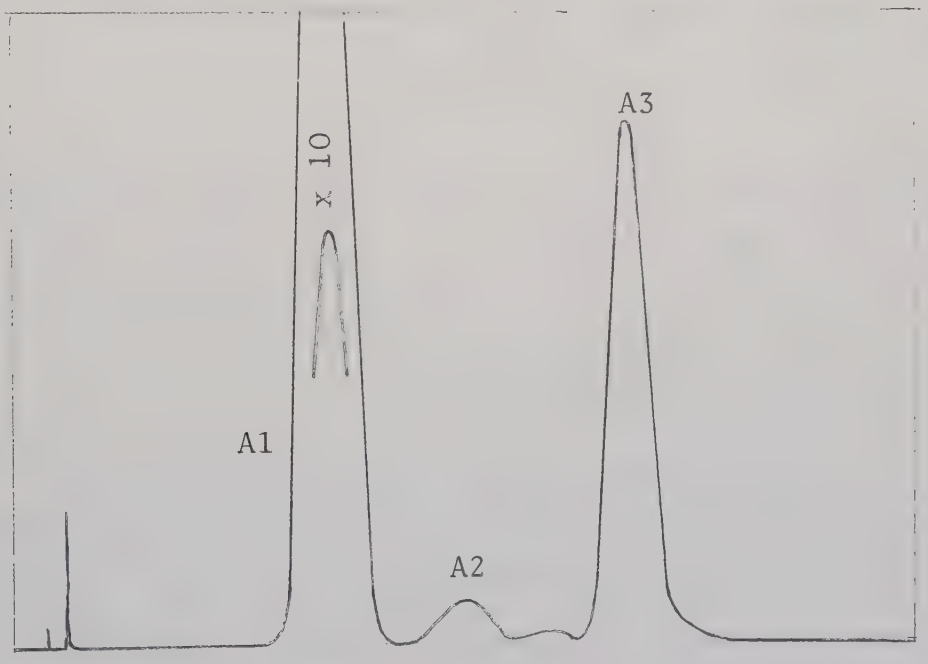
- A : 3,4 g d'un mélange d'éthyl-2 paracymène et de carbures insaturés. $Eb_{0,1}$ = 55-60°
- B : 7 g d'un mélange de carbures, d'aldéhyde , d'alcools et de cétones. $Eb_{0,1}$ = 70 à 120° .

I°) Etude de la fraction A

Cette fraction, constituée uniquement de carbures, a été étudiée par chromatographie en phase vapeur sur colonne CARBOWAX.

Par comparaison des temps de rétention des constituants à ceux de produits de référence, nous avons identifié successivement :

A1 : éthyl-2 paracymène
A2 : vinyl-2 paracymène
A3 : éthyl-2 isopropényl-4 toluène



De l'aire des pics du chromatogramme, nous avons déduit la composition de la fraction A :

Fraction n°	Nature du Produit	%	Poids g
A1	Ethyl-2 paracymène	86,0	2,92
A2	Vinyl-2 paracymène	0,7	0,03
A3	Ethyl-2 isopropényl-4 toluène	13,3	0,45

2°) *Etude de la Fraction B*

3,5 g de fraction B sont chromatographiés sur colonne d'alumine neutre désactivée par 5% d'eau. Les constituants sont élués par des mélanges d'éther de pétrole, de benzène et d'éther diéthylique.

Nous isolons successivement :

Fraction n°	Nature du produit	N° Réf.	Poids g	n_D^{20} ou F
B1	vinyl-2 paracymène	7h	traces	1,5252
B2	éthyl-2 isopropényl-4 toluène	7k	0,08	1,5235
B3	vinyl-2 isopropényl-4 toluène	1f	traces	1,5600
B4	éthyl-2 isopropyl-4 benzaldéhyde	7e	0,34	1,5243
B5	diacétyl-2,4 toluène	1j	0,07	1,5375
B6	acétyl-2 paracymène	1	0,44	1,5175
B7	éthyl-2 acétyl-4 toluène	7i	0,51	1,5345
B8	(hydroxy-1 éthyl)-2 paracymène	1i	0,34	1,5168
B9	éthyl-2 paracyménol-7	7f	0,34	1,5205
B10	éthyl-2 paracyménol-8	7j	1,32	1,5310
B11	(hydroxy-1 éthyl)-2 paracyménol-8	1e	traces	98°

B - IDENTIFICATION ET SYNTHESE DE DERIVES DE L'ETHYL-2 PARACYMENE

Les hydroperoxydes 7a, 7b, 7c et 7d, n'ont pas été isolés. Seuls leurs produits de réduction ont été séparés par chromatographie, et certains synthétisés par une autre voie.

1°) Dérivés de l'éthyl-2 hydroperoxy-7 paracymène 7a

ETHYL-2 ISOPROPYL-4 BENZALDEHYDE 7e

Fraction B4 de la chromatographie

$n_D^{20} = 1,5243$

Analyse : $C_{12}H_{16}O$, Calc.% : C 81,82 H 9,09 O 9,09
Tr. : 82,38 8,96 9,04

Spectre I.R. : $\nu_{C-H\ aldéhydique} = 2730\ cm^{-1}$

ETHYL-2 PARACYMENOL-7 7f

Fraction B9 de la chromatographie

$n_D^{20} = 1,5205$

En réduisant 0,35 g (0,002 mole) d'éthyl-2 isopropyl-4 benzaldéhyde par $LiAlH_4$, on obtient, après extraction, 0,25 g (Rdt = 70%) d'éthyl-2 paracyménol-7.

$n_D^{20} = 1,5210$

Analyse : $C_{12}H_{18}O$, Calc.% : C 80,90 H 10,11 O 8,99
Tr. : 80,85 10,18 8,98

Spectre I.R. : Fig. 27

$\nu_{C-O\ primaire}$ = massif entre 1000 et 1050 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : nous remarquons :

- un doublet centré à 1,21 ppm (J = 7 Hz) : $\underline{CH_3}-CH-\underline{CH_3}$, superposé à un massif $-CH_2-\underline{CH_3}$
- à 2,5 ppm : ensemble de signaux (3 protons) $CH_3-\underline{CH}-CH_3$ et $-\underline{CH_2}-CH_3$
- à 4,38 ppm : singulet $-\underline{CH_2}-OH$
- entre 6,7 et 7,2 ppm : ensemble de signaux attribuables à 3 protons aromatiques.

2°) *Dérivés de l'(hydroperoxy-1 éthyl)-2 paracymène 7b*

(HYDROXY-1 ETHYL)-2 PARACYMENE 1i

Fraction B8 de la chromatographie :

n_D^{20} = 1,5168

Il a été identifié par son spectre infrarouge au produit de référence, préparé selon la méthode de PILLION ([58]) par réduction de l'acétyl-2 paracymène.

n_D^{20} = 1,5160

VINYL-2 PARACYMENE 7h

Fraction B1 de la chromatographie :

n_D^{20} = 1,5252

Identifié par son spectre infrarouge au produit de déshydratation de 1' (hydroxy-1 éthyl)-2 paracymène obtenu selon la méthode de PILLION ([58])

n_D^{20} = 1,5260

3°) *Dérivés de l'éthyl-2 hydroperoxy-8 paracymène 7c*

ETHYL-2 ACETYL-4 TOLUENE 7i

Fraction B7 de la chromatographie

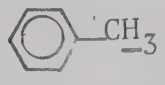
n_D^{20} = 1,5345

Analyse : $C_{11}H_{14}O$, Calc.% : C 81,48 H 8,65 O 9,87
Tr. : 81,27 8,74 9,72

Spectre R.M.N. :

Nous observons :

- à 1,18 ppm triplet : $-CH_2-\underline{CH_3}$
- de 2,20 à 2,80 ppm ensemble de raies (8 protons) comprenant :

singulet 

singulet $-CO-\underline{CH_3}$

quadruplet $-\underline{CH_2}-CH_3$

- de 6,9 à 7,7 ppm : 3 protons aromatiques.

ETHYL-2 PARACYMENOL-8 7j

Fraction B10 de la chromatographie

$n_D^{20} = 1,5310$

En faisant réagir, à froid, de l'iodure de méthyl-magnésium sur 0,35 g (0,002 mole) d'éthyl-2 acétyl-4 toluène, on obtient, après hydrolyse par une solution de NH_4Cl et extraction à l'éther, 0,2 g (Rdt = 60%) d'éthyl-2 paracyménol-8.

$n_D^{20} = 1,5325$

Analyse : $C_{12}H_{18}O$, Calc.% : C 80,90 H 10,11 O 8,99
Tr. : 80,57 10,01 9,26

Spectre I.R. : (Fig. 28)

νC-O alcool tertiaire = 1180 cm^{-1}

Spectre R.M.N.

Nous observons :

- à 1,16 ppm un singulet : $\underline{CH_3}$-COH-$\underline{CH_3}$
- de 0,9 à 1,4 ppm : -CH_2-$\underline{CH_3}$
- à 2,16 ppm, singulet : $\underline{CH_3}$—⬡
- vers 2,7 ppm : -$\underline{CH_2}$-$\underline{CH_3}$
- de 6,2 à 7,2 ppm : 3 protons aromatiques.
- à 4,1 ppm : proton de $\underline{OH}$ (se déplace avec la dilution).

ETHYL-2 ISOPROPENYL-4 TOLUENE 7k

- Fraction B2 de la chromatographie :

n_D^{20} = 1,5235

- En déshydratant 1,78 g (0,01 mole) d'éthyl-2 paracyménol-8 au moyen de $KHSO_4$ à 160°, on recueille, après distillation, 0,9 g (Rdt = 60%) d'éthyl-2 isopropényl-4 toluène.

n_D^{20} = 1,5240

Eb_{20} = 102°

Spectre I.R. :

$\nu C{=}CH_2$ = 895 cm^{-1}

- En réduisant 8,8 g (0,05 mole) d'acétyl-2 isopropényl-4 toluène par l'hydrazine en milieu alcalin, selon la méthode de WOLF et KICHENER ([64]), on obtient 4 g (Rdt = 50%) d'éthyl-2 isopropényl-4 toluène.

n_D^{20} = 1,5245

4°) *Dérivés de l'(hydroperoxy-1 éthyl)-2 hydroperoxy-8 paracymène 7d*

Parmi les produits isolés par chromatographie sur alumine, nous trouvons des traces des dérivés suivants :

- vinyl-2 isopropényl-4 toluène 1f
- diacétyl-2,4 toluène 1j
- (hydroxy-1 éthyl)-2 paracyménol-8 1e

Ces dérivés ont été identifiés par comparaison de leur spectre infrarouge avec celui de produits de référence préparés à partir de l'acétyl-2 paracymène.

L'existence de ces composés montre qu'il se forme à côté des trois mono-hydroperoxydes 7a, 7b, 7c, un di-hydroperoxyde : 1'(hydroperoxy-1 éthyl)-2 hydroperoxy-8 paracymène.

Ce di-hydroperoxyde provient soit de l'autoxydation de 1'éthyl-2 hydroperoxy-8 paracymène, soit de l'autoxydation de 1'(hydroperoxy-1 éthyl)-2 paracymène.

C - BILAN DE L'AUTOXYDATION DE L'ETHYL-2 PARACYMENE

Les résultats portant sur 100 g d'oxydat sont rassemblés dans le tableau suivant :

Fraction N°	Nature	N° Réf.	Poids g	M	Moles 10^3		
					CH_3	CH_2	CH
A2	vinyl-2 paracymène	7h	0,03	160		0,2	
B1	vinyl-2 paracymène	7h	tr.	160		-	
A3	éthyl-2 isopropényl-4 toluène	7k	0,45	160			2,8
B2	éthyl-2 isopropényl-4 toluène	7k	0,16	160			1,0
B3	vinyl-2 isopropényl-4 toluène	1f	tr.	158		-	-
B4	éthyl-2 isopropyl-4 benzaldéhyde	7e	0,78	176	4,3		
B5	diacétyl-2,4 toluène	1j	0,14	176		0,8	0,8
B6	acétyl-2 paracymène	1	0,88	176		5,0	
B7	éthyl-2 acétyl-4 toluène	7i	1,02	162			6,3
B8	(hydroxy-1 éthyl)-2 paracymène	1i	0,68	178		3,8	
B9	éthyl-2 paracyménol-7	7f	0,68	178	3,8		
B10	éthyl-2 paracyménol-8	7j	2,64	178			14,8
B11	(hydroxy-1 éthyl)-2 paracyménol-8)	1e	tr.	194			
	Total		7,252		8,1	9,8	25,7
	Pourcentage d'attaque par groupement				18,5	22,5	59,0
	Réactivité relative par atome d'hydrogène				10	19	100

Dans le tableau de la page précédente, nous indiquons le nombre de molécules des différents constituants de 100 g d'oxydat (IP = 1600) réduit, en les attribuant au groupement sur lequel a eu lieu l'attaque lors de l'oxydation (CH_3, CH_2, CH).

Nous donnons ensuite le pourcentage de ces dérivés, ce qui correspond au pourcentage d'attaque sur les différentes chaînes latérales. Ces valeurs sont ensuite ramenées à un atome d'hydrogène en donnant la valeur arbitraire 100 à l'hydrogène placé sur le groupement isopropyle.

Nous constatons que la réactivité de ces hydrogènes croît dans le sens :

Méthyle < éthyle < isopropyle

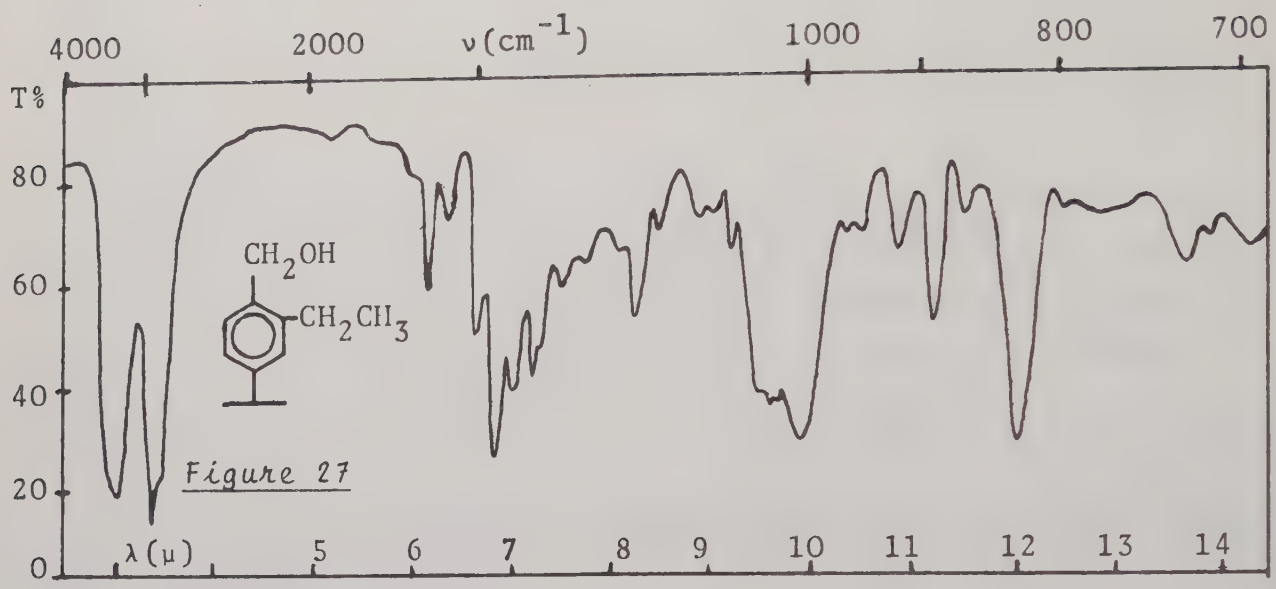


Figure 27

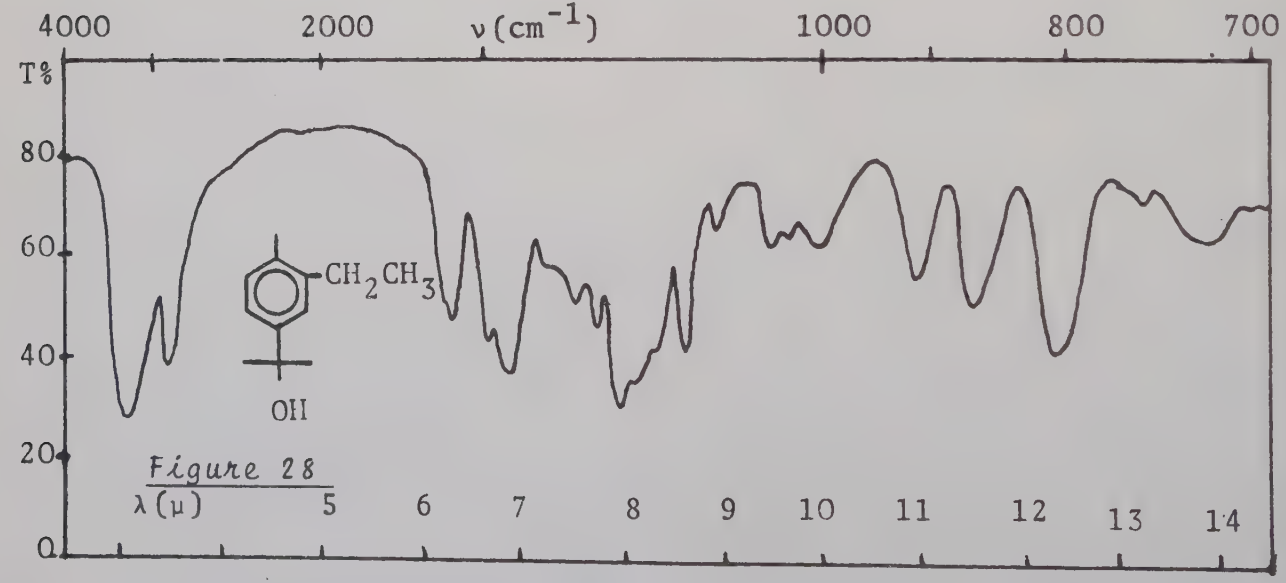
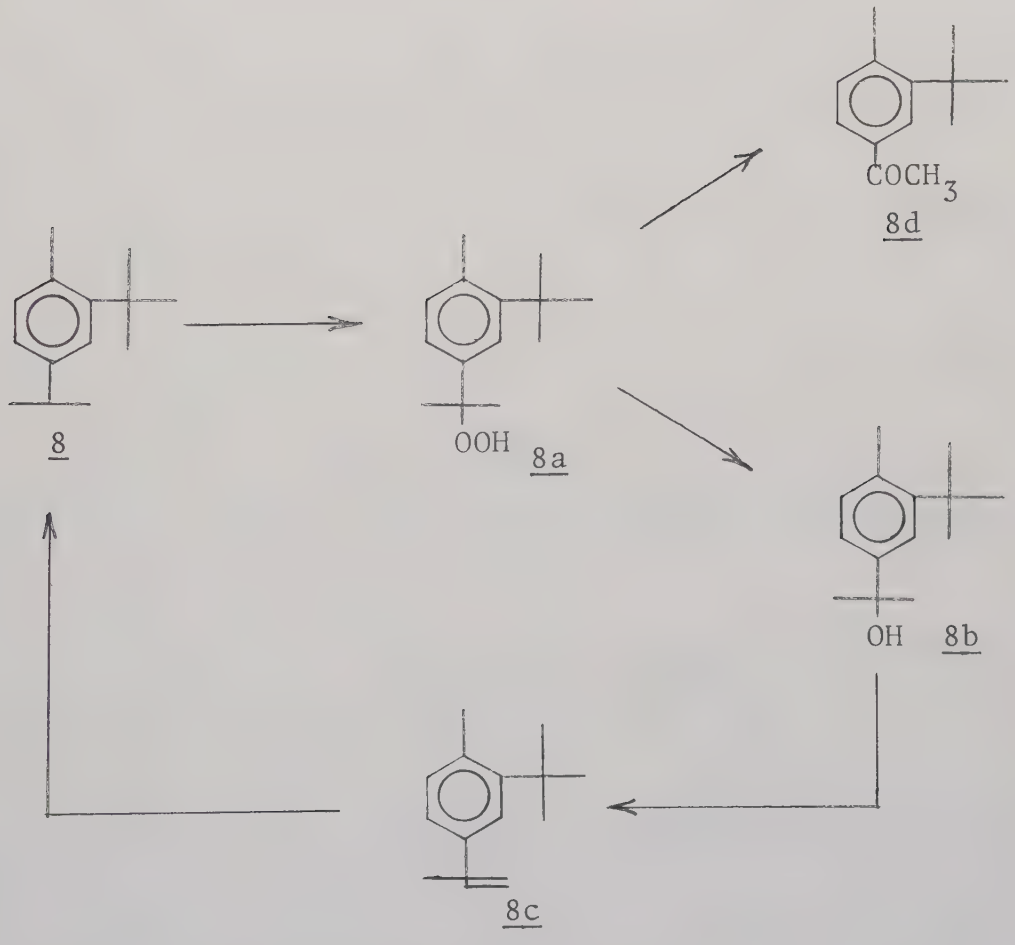


Figure 28

3°) PRODUITS D'AUTOXYDATION ET DERIVES DU TERTIOBUTYL-2 PARACYMENE



Le tertiobutyl-2 paracymène s'autoxyde, en présence de résinate de manganèse, pour donner un hydroperoxyde unique : le tertiobutyl-2 hydroperoxy-8 paracymène. Nous l'avons identifié par son alcool de réduction : le tertiobutyl-2 paracyménol-8.

TERTIOBUTYL-2 PARACYMENOL-8 8b

50 g d'oxydat (IP = 1200) sont réduits par Na_2SO_3 en milieu hydrométhanolique. Après extraction à l'éther et lavage à l'eau, on isole, par chromatographie sur alumine (faite sur 5 g) 0,45 g de tertiobutyl-2 paracyménol-8 que l'on recristallise dans l'éther de pétrole.

F = 70°

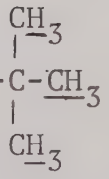
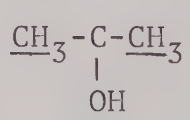
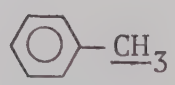
Analyse : $C_{14}H_{22}O$, Calc.% : C 81,55 H 7,77 O 10,68
Tr. : 81,68 7,64 10,50

Spectre I.R. : Fig. 29

νC-O alcool tertiaire = 1160 cm^{-1}

Spectre R.M.N. : Fig. 30

On observe :

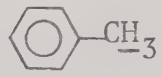
- à 1,40 ppm : singulet 
- à 1,50 ppm : singulet 
- à 2,54 ppm : singulet 
- entre 6,9 et 7,5 ppm : massif des protons aromatiques.

En outre, on isole, en tête de chromatographie, des traces d'une cétone, dont les spectres de R.M.N., infrarouge et de masse permettent de penser qu'il s'agit du tertiobutyl-2 acétyl-4 toluène, 8d, cétone normale de décomposition de l'hydroperoxyde tertiaire .

Spectre de masse : pic moléculaire à m/e = 198

Spectre de R.M.N.:

On observe :

- un signal à 2,45 ppm : $-COCH_3$ + 
- un singulet à 1,43 ppm : $-C(CH_3)_2-CH_3$

- entre 6,7 et 8 ppm massif correspondant à 3 protons aromatiques.

Par contre, nous ne trouvons pas trace de tertiobutyl-2 paracyménol-7 .

TERTIOBUTYL-2 ISOPROPENYL-4 TOLUENE 8c

La déshydratation de 0,42 g (0,02 mole) de tertiobutyl-2 paracyménol-8, à 160° sous vide en présence de $KHSO_4$, nous donne 0,19 g (Rdt = 50%) de tertiobutyl-2 isopropényl-4 toluène.

$n_D^{20} = 1,5257$

Analyse : $C_{14}H_{20}$, Calc.% : C 89,36 H 10,64
Tr. : 89,12 10,80

Spectre I.R. :

$\delta_{C=CH_2} = 880\ cm^{-1}$

Hydrogénation

En hydrogénant le tertiobutyl-2 isopropényl-4 toluène par l'hydrogène moléculaire, à la pression atmosphérique et en présence de nickel de Raney, on obtient le tertiobutyl-2 paracymène, 8,

$n_D^{20} = 1,5003$

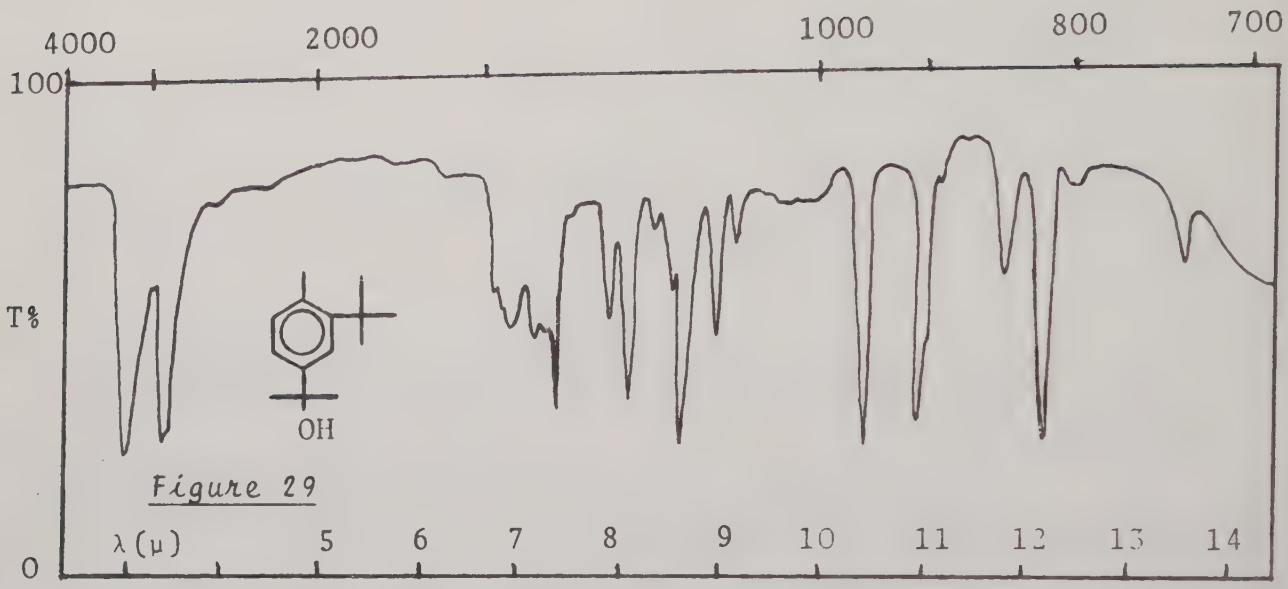


Figure 29

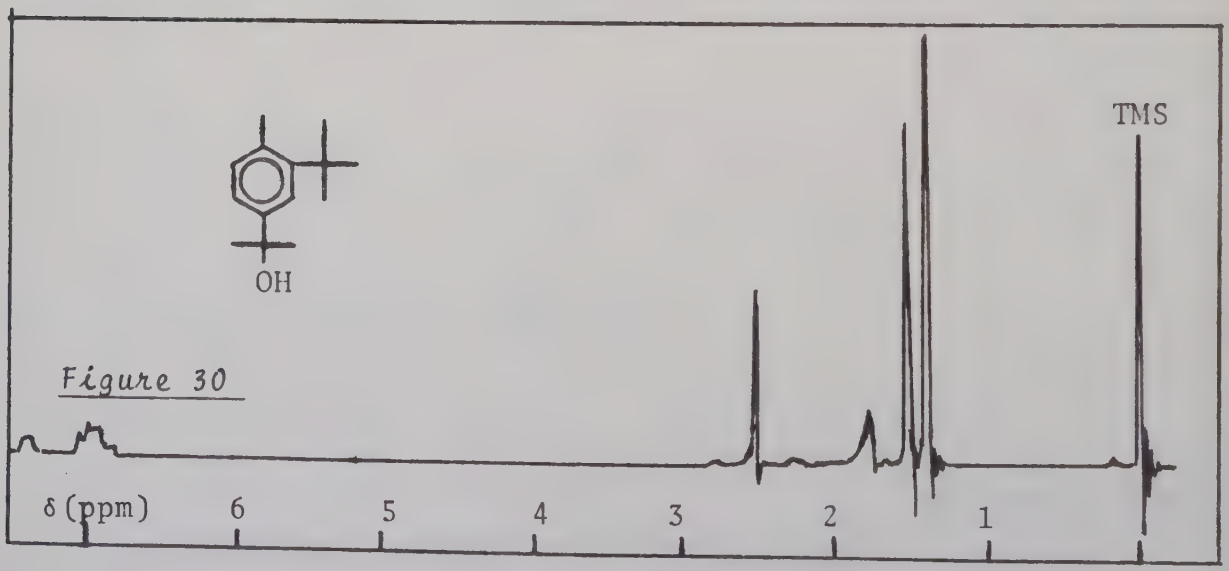


Figure 30

4°) INTERPRETATION DES RESULTATS

Les réactivités relatives des différents points d'attaque de trois carbures dérivés du paracymène substitué en 2, sont rassemblées dans le tableau n° 1 . Nous y joignons également les valeurs déterminées pour le paracymène d'après les résultats de SERIF, HUNT et BOURNS ([37]) . Ces valeurs sont données pour un atome d'hydrogène et la valeur 100 est attribuée arbitrairement au CH du groupe isopropyle. C'est-à-dire que, s'il se forme x molécules de dérivés primaires ou secondaires et y de dérivés tertiaires, la réactivité relative r_H d'un atome d'hydrogène primaire sera :

$$r_H = \frac{x}{3} \cdot \frac{100}{y}$$

Dans le cas d'un hydrogène secondaire :

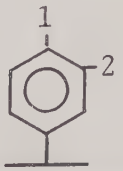
$$r'_H = \frac{x}{2} \cdot \frac{100}{y}$$

Dans le cas d'un hydrogène tertiaire :

$$r''_H = 100$$

Nous donnons également dans ce tableau les réactivités d'un atome d'hydrogène du toluène et de l'éthylbenzène pour la valeur 100 attribuée au cumène.

Nous constatons que le tertiobutyl-2 paracymène ne donne pas de dérivé primaire, alors que le méthyl-2 paracymène possède une certaine réactivité en position 1 (carbone 7).

Tableau n°1 	CH_3		CH_2
	r_H position 1	r_H position 2	r'_H
Méthyl-2 paracymène	12	2,4	-
Ethyl-2 paracymène	10	-	19
Tertiobutyl-2 paracymène	0	-	-
Paracymène (37)	8,3	-	-
Toluène (21)	7,5	7,5	-
Ethylbenzène (21)	-	-	59

Il semble donc que l'effet stérique ait une importance assez grande puisqu'un groupement volumineux, comme le tertiobutyle, peut empêcher toute attaque sur le carbone 7 .

D'autre part, si nous faisons le rapport des réactivités des groupements éthyles dans l'éthyl-2 paracymène et dans l'éthylbenzène, nous trouvons la même valeur que celle obtenue en faisant le rapport des réactivités des groupements méthyles dans le méthyl-2 paracymène (position 2) et le toluène:

$$\frac{r_H \text{ méthyl-2 paracymène (position 2)}}{r_H \text{ toluène}} = \frac{2,4}{7,5} = 0,32$$

$$\frac{r'_H \text{ éthyl-2 paracymène (position 2)}}{r'_H \text{ éthylbenzène}} = \frac{19}{59} = 0,32$$

Ce résultat semble logique puisque nous considérons dans les deux cas les réactivités de groupements situées sur un noyau possédant la même substitution.

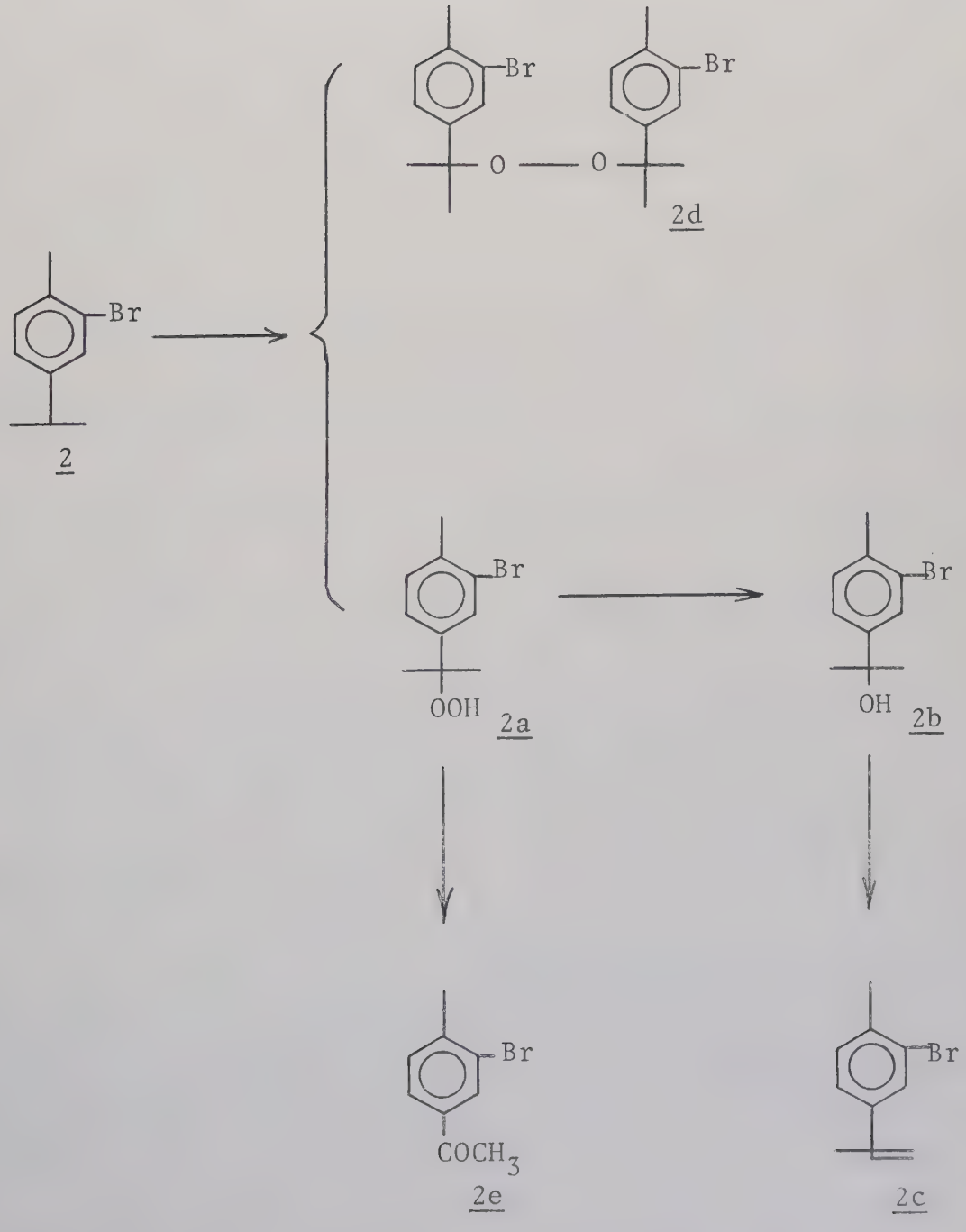
L'effet stérique entraîne une diminution de réactivité sur la position 2 du paracymène ; cette réactivité est environ 3 fois inférieure à celle des dérivés benzéniques correspondants.

Nous voyons également que le méthyl-2 paracymène possède une réactivité sur le carbone 7 supérieure à celle observée sur le carbone 7 du paracymène. Cet accroissement de réactivité est dû au caractère répulseur d'électrons du substituant placé en 2. Cet effet est encore sensible dans le cas de l'éthyl-2 paracymène mais il est complètement annihilé par l'effet stérique dans le cas du tertiobutyl-2 paracymène.

CHAPITRE IV

PRODUITS D'AUTOXYDATION ET SYNTHESE DE DIVERS DERIVES DU PARACYMENE

I°) PRODUITS D'AUTOXYDATION ET DERIVES DU BROMO-2 PARACYMENE



Le bromo-2 paracymène s'autoxyde, dans les conditions décrites précédemment, en donnant un hydroperoxyde que nous avons isolé par chromatographie sur alumine. La structure de cet hydroperoxyde a été déterminée d'après celle de son alcool de réduction.

A - ETUDE DE L'OXYDAT BRUT

L'oxydat brut (IP = 2900), obtenu par autoxydation de 100 g de bromo-2 paracymène à 120° en présence de résinate de manganèse et de pyridine, est distillé sous pression réduite afin d'éliminer la majeure partie du bromo-2 paracymène n'ayant pas réagi. Nous recueillons 30 g de résidu d'indice de peroxyde 6500.

5 g de ce résidu sont chromatographiés sur une colonne de 100 g d'alumine désactivée par 10% d'eau. Nous isolons successivement :

Fraction	Nature	N°Réf.	Poids g
1	Bromo-2 paracymène	2	0,7
2	Peroxy-8,8'di (bromo-2 paracymène)	2d	0,2
3	Mélange de bromo-2 paracyménol-8 et de bromo-2 acétyl-4 toluène	2b 2e	0,8
4	Bromo-2 hydroperoxy-8 paracymène	2a	2,6

B - ETUDE DE L'OXYDAT REDUIT

100 g d'oxydat (IP = 3000) sont réduits par Na_2SO_3 en milieu hydrométhanolique. Le produit de la réaction est distillé pour éliminer le bromo-2 paracymène, et le résidu de la dis-

tillation (31g) est chromatographié sur Al_2O_3. A partir de 5 g de ce résidu nous isolons successivement :

Fraction	Nature	N°Réf.	Poids g
1	Bromo-2 paracymène	2	0,3
2	Bromo-2 isopropényl-4 toluène	2c	0,4
3	Peroxy-8,8' di(bromo-2 paracymène)	2d	0,2
4	Bromo-2 acétyl-4 toluène	2e	0,8
5	Bromo-2 paracyménol-8	2b	2,3

C - IDENTIFICATION ET SYNTHESE DE DERIVES DU BROMO-2 PARACYMENE

BROMO-2 HYDROPEROXY-8 PARACYMENE 2a

Fraction n° 4 de la chromatographie sur l'oxydat brut:

$n_D^{20} = 1,5467$

$d_4^{20} = 1,351$

$IP_{th} = 8160$ IP = 8140

Analyse : $C_{10}H_{13}O_2Br$,

Calc.% : C 49,00 H 5,35 O 13,05 Br 32,60

Tr. : 49,10 5,28 12,97 32,70

BROMO-2 PARACYMENOL-8 2b

En réduisant 2,45g (0,01 mole) d'hydroperoxyde 2a par $LiAlH_4$ dans l'éther anhydre, nous obtenons, après extraction et distillation, 1,5 g (Rdt = 65%) de bromo-2 paracyménol-8.

$Eb_{0,1} = 78°$

F = 45°

Analyse : $C_{10}H_{13}OBr$,

Calc.% :	C 52,42	H 5,68	O 6,99	Br 34,91
Tr. :	52,38	5,73	7,23	34,09

Spectre I.R. : (Fig. 31)

ν_{C-O} tertiaire : vers 1150 cm^{-1}

BROMO-2 ISOPROPENYL-4 TOLUENE 2c

En déshydratant 4,6 g (0,02 mole) de bromo-2 para-cyménol-8 par $KHSO_4$, nous obtenons 2,1 g de bromo-2 isopropényl-4 toluène.

$Eb_{0,2}$ = 57°

n_D^{20} = 1,5760

Analyse : $C_{10}H_{11}Br$,

Calc.% :	C 56,90	H 5,21		Br 37,89
Tr. :	56,45	5,40		37,82

Spectre I.R. :

δ_{CH_2} terminal = 895 cm^{-1}

BROMO-2 ACETYL-4 TOLUENE 2e

Fraction n°4 de la chromatographie de l'oxydat réduit.

F = 38°

Analyse : C_9H_9OBr,

Calc.% :	C 50,70	H 4,22	O 7,51	Br 37,55
Tr. :	50,65	4,18	7,39	37,68

Spectre de R.M.N.

- à 2,45 et 2,5 ppm et $COCH_3$

- massif entre 7,2 et 8 ppm : 3 protons aromatiques

PEROXY-8,8' DI(BROMO-2 PARACYMENE) 2d

Fraction 3 de la chromatographie de l'oxydat réduit. La structure de ce dérivé a été déterminée par l'étude de ses spectres de résonance magnétique nucléaire et de masse.

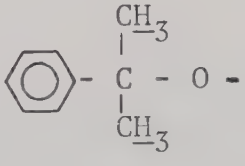
F = 95°

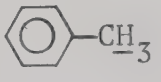
Analyse : $C_{20}H_{24}O_2Br_2$,

Calc.% :	C	52,63	H	5,26	O	7,02	Br 35,09
Tr. :		52,88		5,37		7,05	35,08

Spectre de R.M.N.

Nous observons :

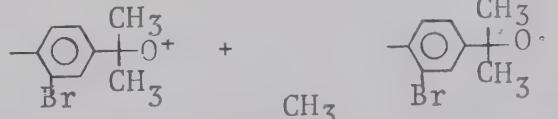
- un singulet à 1,5 ppm 

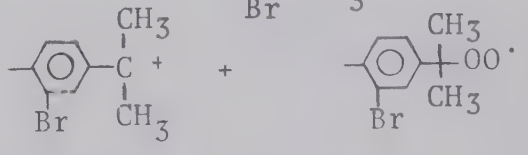
- un singulet à 2,36 ppm 

- entre 7 et 7,6 ppm, massif correspondant aux protons aromatiques.

Spectre de masse : (fig. 32)

Nous observons les pics moléculaires à m/e = 454, 456, 458 (2 atomes de brome). Nous observons en outre :

- m/e = 227 et 229 

- m/e = 211 et 213 (pic de base) 

De même que dans le cas du peroxy-8,8' di (acétyl-2 paracymène), nous avons comme pic de base, celui correspondant à la scission en α des atomes d'oxygène peroxydiques, la charge restant sur le fragment carboné. Ceci met en lumière la stabilité particulière du radical peroxy.

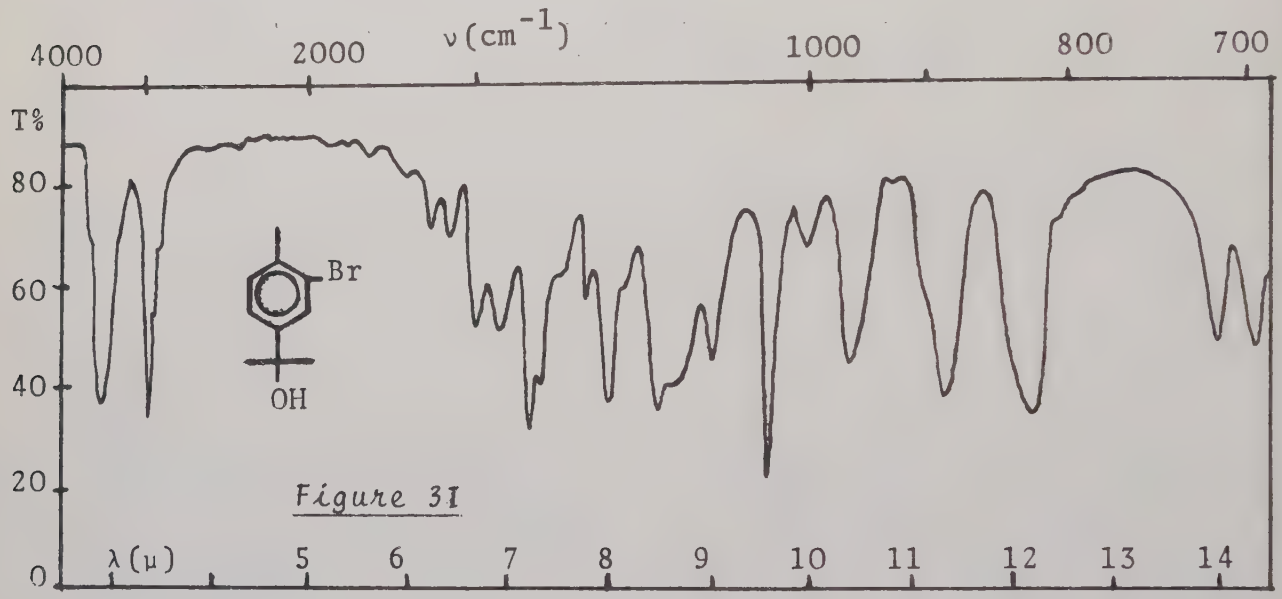


Figure 31

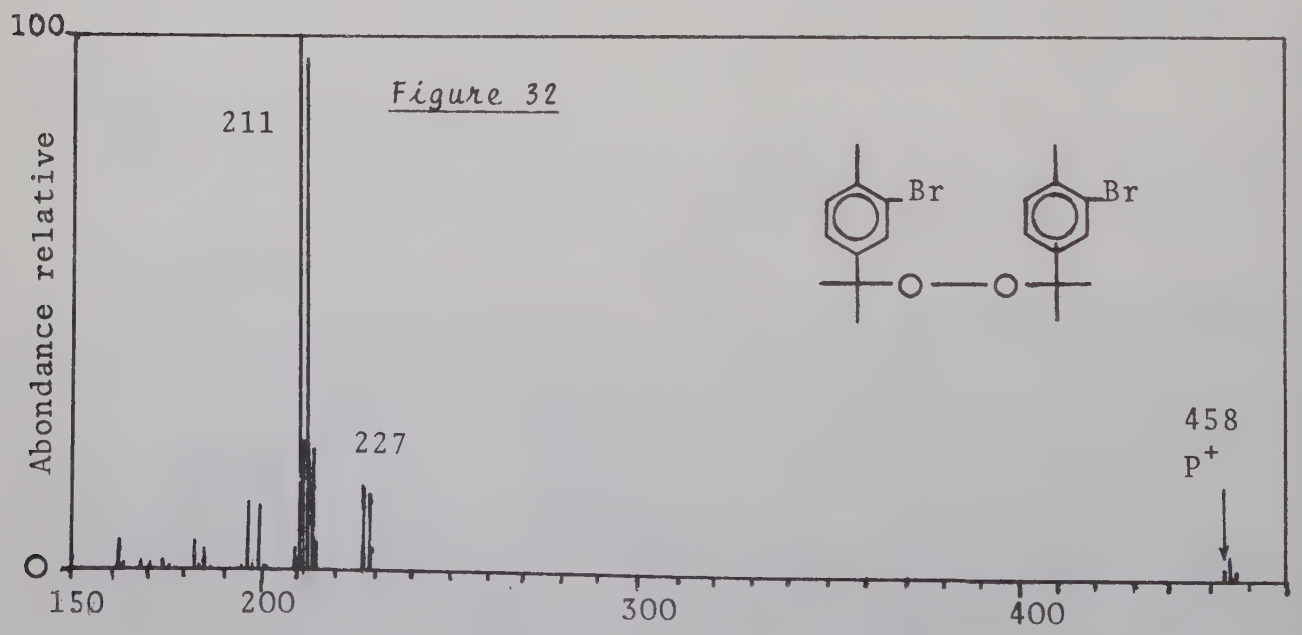
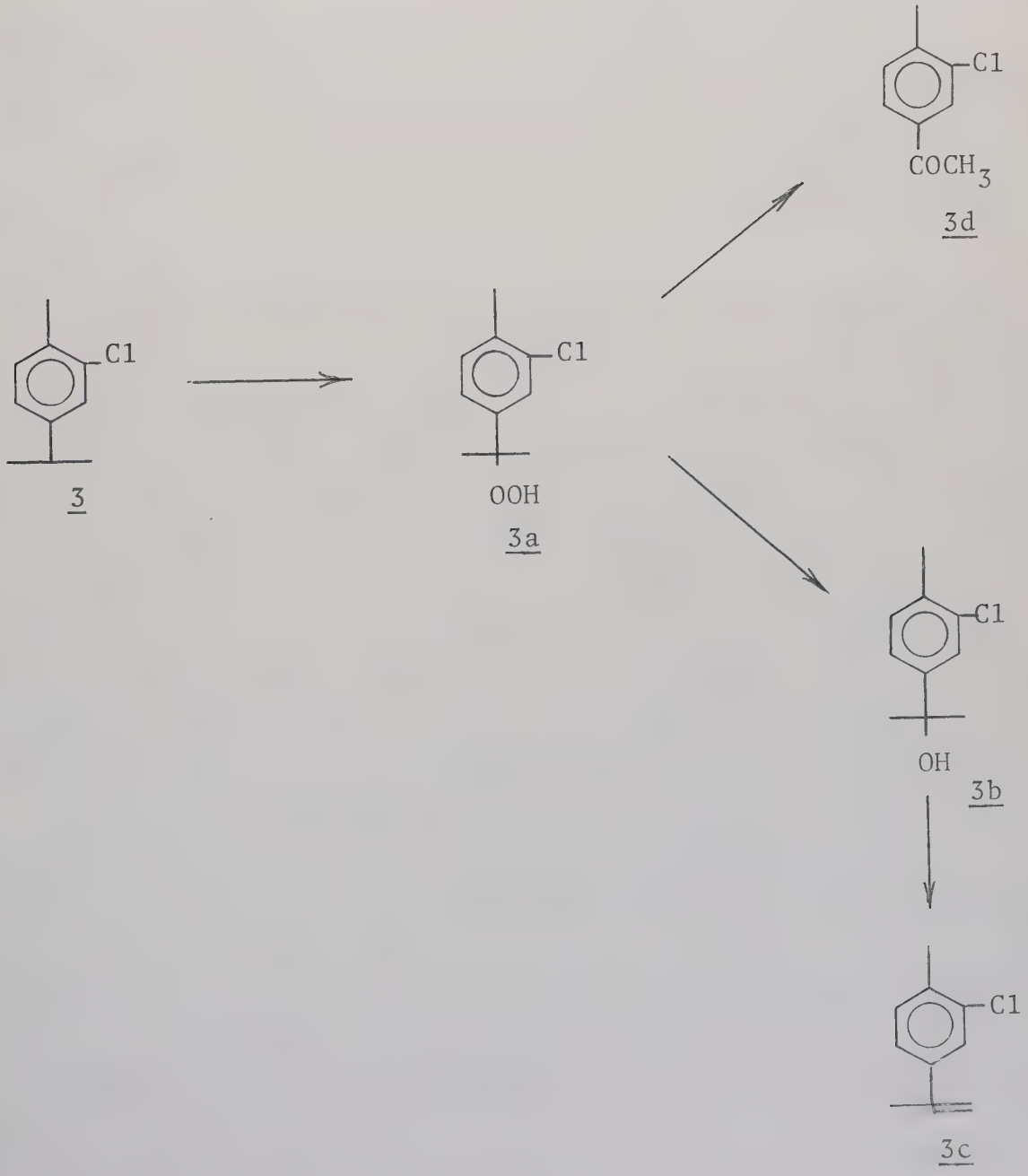


Figure 32

2°) PRODUITS D'AUTOXYDATION ET DERIVES DU CHLORO-2 PARACYMENE



L'autoxydation du chloro-2 paracymène, à 120° en présence de résinate de manganèse et de pyridine, conduit à un seul hydroperoxyde : le chloro-2 hydroperoxy-8 paracymène. Nous l'avons identifié à partir de l'alcool de réduction.

CHLORO-2 PARACYMENOL-8 3b

100 g d'oxydat (IP = 1300) sont réduits par Na_2SO_3 en milieu hydrométhanolique. Une première distillation permet de séparer le chloro-2 paracymène,en excès, du produit de réduction de l'hydroperoxyde (13 g). Ce dernier est rectifié sous pression réduite et nous isolons 6 fractions :

Fraction	$Eb_{0,1}$	Nature	N°Réf.	Poids g	n_D^{20} ou F
1	60-85	Chloro-2 paracymène + traces de cétone	3	3	1,5338
2	85-88	Chloro-2 paracyménol-8	3b	2	1,5365
3	88-90	Chloro-2 paracyménol-8	3b	1,7	1,5370
4	90	Chloro-2 paracyménol-8	3b	4,2	1,5368
5	92	Chloro-2 paracyménol-8	3b	0,6	1,5368
6	92	Chloro-2 paracyménol-8	3b	0,4	1,5368
Résidu		Chloro-2 paracyménol-8	3b	0,8	

La fraction 1 est du chloro-2 paracymène ; cependant le spectre infrarouge présente une bande ν_{CO} à 1695 cm^{-1},

très faible, attribuable à la présence du chloro-2 acétyl-4 toluène 3d, cétone normale de décomposition de l'hydroperoxyde 3a.

Les fractions 2 à 6, d'indice de réfraction voisins, cristallisent au bout de plusieurs jours. Après recristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient le chloro-2 paracyménol-8, sous forme de cristaux incolores à forte odeur fruitée.

F = 48°

Analyse : $C_{10}H_{13}O_2$,

Calc.% :	C 65,04	H 7,05	O 8,67	Cl 19,24
Tr. :	64,97	7,09	9,14	18,98

Spectre I.R. : (fig.33)

ν_{C-O} alcool tertiaire : massif vers 1150 cm^{-1}

CHLORO-2 ISOPROPENYL-4 TOLUENE 3c

Par déshydratation de 3 g (0,02 mole) de chloro-2 paracyménol-8, à 120° en présence de $KHSO_4$, nous obtenons 1,9g (Rdt = 57%) de chloro-2 isopropényl-4 toluène.

Eb_{20} = 100°

n_D^{20} = 1,5511

Analyse : $C_{10}H_{11}Cl$,

Calc.% :	C 72,07	H 6,61	Cl 21,32
Tr. :	71,57	6,52	21,01

Spectre I.R.

$\delta_{C=CH_2}$: 890 cm^{-1}

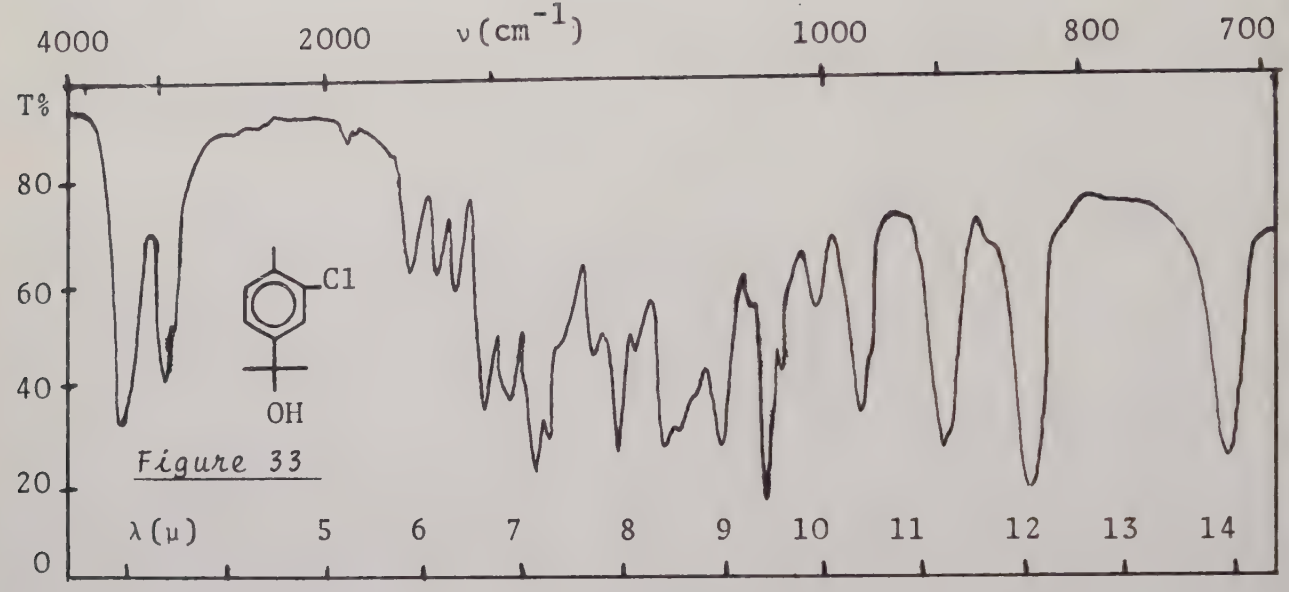
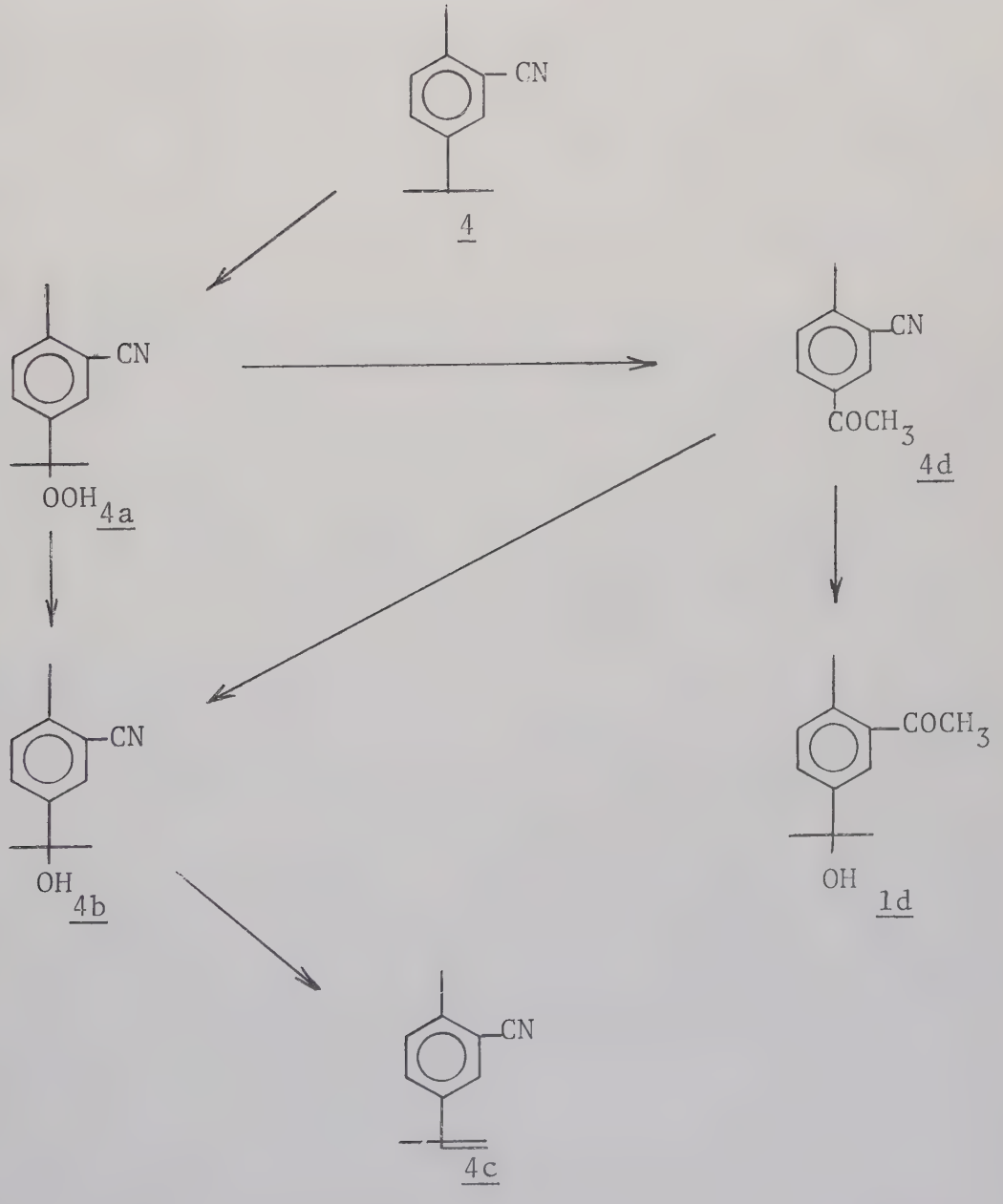

4000
2000
ν(cm⁻¹)
1000
800
700
T%
80
60
40
20
0
Cl
OH
λ(μ)
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14

Figure 33

3°) PRODUITS D'AUTOXYDATION ET DERIVES DU CYANO-2 PARACYMENE



L'autoxydation du cyano-2 paracymène conduit au cyano-2 hydroperoxy-8 paracymène, 4a. Par réduction de l'hydroperoxyde contenu dans l'oxydat, nous avons synthétisé le cyano-2 paracyménol-8, 4b. Nous avons également isolé le cyano-2 acétyl-4 toluène, 4d, à partir duquel nous avons obtenu l'acétyl-2 paracyménol-8 1d, par action de l'iodure de méthylmagnésium.

Parmi les produits d'oxydation nous n'avons pu mettre en évidence la présence du cyano-2 hydroperoxy-7 paracymène, ni d'aucun de ses dérivés.

A - ETUDE DE L'OXYDAT REDUIT

35 g d'oxydat (IP = 1300) sont réduits par Na_2SO_3 en milieu hydrométhanolique. Après extraction à l'éther, lavage de la phase éthérée et élimination du solvant, l'excès du cyano-2 paracymène est distillé. Le résidu (4,8 g) est chromatographié sur alumine neutre non désactivée.

Après élution par des mélanges d'éther de pétrole, benzène et éther, on isole successivement :

Fraction	Nature	N°Réf.	Poids g	n_D^{20} ouF
1	Cyano-2 isopropényl-4 toluène	4c	traces	40-45°
2	Cyano-2 paracymène	4	0,20	1,5167
3	Cyano-2 acétyl-4 toluène	4d	0,96	77°
4	Cyano-2 paracyménol-8	4b	3,57	44°

B - IDENTIFICATION ET SYNTHESE DE DERIVES DU CYANO-2 PARACYMENE

CYANO-2 ACETYL-4 TOLUENE 4d

Fraction 3 de la chromatographie sur l'oxydat réduit, recristallisée dans l'éther de pétrole.

F = 77°

Analyse : $C_{10}H_9ON$,

	C	H	O	N
Calc.% :	75,47	5,66	10,06	8,80
Tr. :	75,22	5,81	10,66	8,82

CYANO-2 PARACYMENOL-8 4b

1°) Fraction 4 recristallisée dans l'éther de pétrole

F = 44°

Analyse : $C_{11}H_{13}ON$,

	C	H	O	N
Calc.% :	75,43	7,43	9,14	8,00
Tr. :	74,80	7,80	9,33	8,61

Spectre I.R. : (fig.34)

2°) A partir du cyano-2 acétyl-4 toluène

En faisant réagir, à froid, 1,6 g (0,01 mole) de cyano-2 acétyl-4 toluène 4d sur 0,011 mole d'iodure de méthylmagnésium, nous obtenons, après hydrolyse par une solution de NH_4Cl et extraction, 1,4 g (Rdt = 80%) de cyano-2 paracyménol-8, identique à la fraction 4 de la chromatographie.

F = 44°

CYANO-2 ISOPROPENYL-4 TOLUENE 4c

Par déshydratation de 3,5 g (0,02 mole) de cyano-2 paracyménol-8, à 160° en présence de 0,1 g de $KHSO_4$ et d'hydroquinone, on obtient 2,5 g (Rdt = 80%) de cyano-2 isopropényl-4 toluène.

$Eb_{0,5}$ = 77°

F = 45°

Analyse : $C_{11}H_{11}N$, Calc.% : C 84,07 H 7,01 N 8,92
Tr. : 84,00 7,19 8,88

ACETYL-2 PARACYMENOL-8 1d

En faisant réagir, à chaud, l'iodure de méthylmagnésium en excès sur le cyano-2 acétyl-4 toluène, on obtient l'acétyl-2 paracyménol-8, identique à celui préparé à partir de l'acétyl-2 paracymène (page 92).

0,05 mole d'iodure de méthylmagnésium sont mis à réagir sur 1,6 g (0,01 mole) de 4d, au reflux du xylène, pendant 2 heures. Après addition d'une solution saturée de NH_4Cl, et chauffage à reflux pendant de nouveau 2 heures, on obtient, après extraction à l'éther, lavage à l'eau, élimination du solvant et distillation, 1,3 g (Rdt = 70%) d'acétyl-2 paracyménol-8.

n_D^{20} = 1,5407

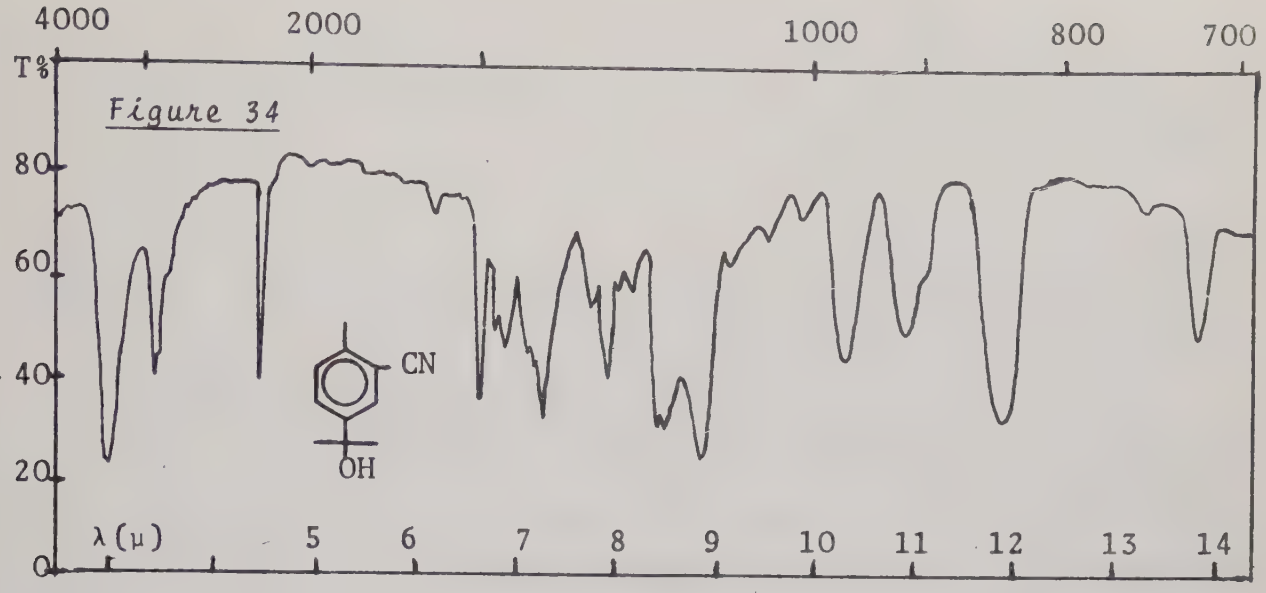


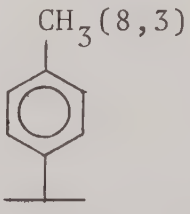
Figure 34

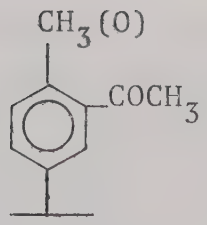
Parmi les produits d'autoxydation des chloro, bromo et cyano paracymènes, nous n'avons pu mettre en évidence de dérivés provenant de l'attaque sur le carbone 7.

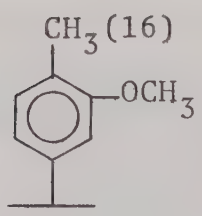
En résumé de cette partie, nous avons vu que les dérivés du paracymène peuvent s'autoxyder pour donner un ou plusieurs hydroperoxydes.

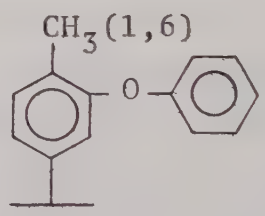
L'hydroperoxyde tertiaire résultant de l'attaque du groupement isopropyle se forme toujours en quantité importante, tandis que l'hydroperoxyde primaire résultant de l'attaque du carbone 7 ne se forme pas dans tous les cas.

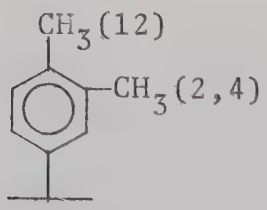
Les réactivités relatives des différents composés étudiés, telles qu'elles sont définies page 146, sont les suivantes :

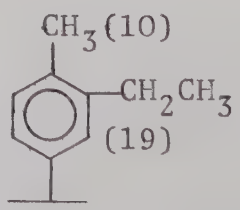


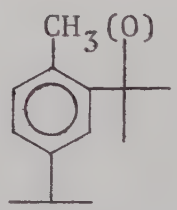


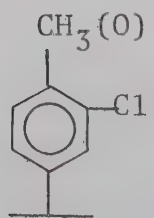


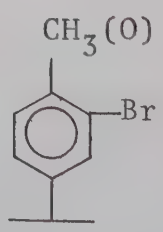


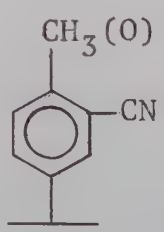












Nous voyons que les groupes attracteurs d'électrons, comme $COCH_3$, CN ainsi que Cl et Br, défavorisent l'attaque sur le CH_3 situé en ortho par rapport à eux, c'est-à-dire que les dérivés correspondants substitués en 2 ne donnent pas d'hydroperoxyde primaire.

Au contraire, les groupes donneurs d'électrons, tels que les radicaux alkyle, favorisent une attaque en ortho; nous observons en effet la formation d'hydroperoxydes primaires dans le cas du méthyl-2 et de l'éthyl-2 paracymène.

La présence d'un groupement encombrant (tertiobutyle) ne permet plus l'attaque du site réactif par les radicaux peroxy, qui eux sont généralement volumineux ; c'est pourquoi nous n'observons pas d'hydroperoxyde primaire dans le cas du tertiobutyl-2 paracymène.

TROISIEME PARTIE

ETUDE CINETIQUE DE L'AUTOXYDATION DE DERIVES DU PARACYMENE

L'étude cinétique de l'autoxydation des dérivés substitués du paracymène a permis de mettre en évidence une corrélation entre la vitesse de la réaction et la nature des produits formés.

Dans le premier chapitre, nous étudierons les conditions de l'autoxydation de l'acétyl-2 paracymène, c'est-à-dire l'influence de la température,des catalyseurs et des inhibiteurs. Les conditions opératoires optimales ainsi déterminées, seront étendues aux autres dérivés du paracymène.

Les vitesses de réaction des dérivés du paracymène substitué en 2 seront ensuite comparées aux constantes de HAMMETT et nous verrons qu'une partie de ces dérivés suit une loi du type $\rho\sigma$, les dérivés ne répondant pas à cette loi sont ceux qui possèdent une certaine réactivité sur le carbone 7. Nous avons alors été amenés à étudier l'influence du substituant sur cette réactivité, en se libérant de l'influence du groupement isopropyle, ce qui ramène au cas des dérivés orthosubstitués du toluène.

Nous avons ensuite relié la vitesse de réaction des dérivés du paracymène substitué en 2 à la vitesse de réaction des dérivés ortho substitués du toluène.

Dans un dernier chapitre, nous montrerons la très faible réactivité des dérivés substitués en 3 du paracymène. Une comparaison avec les dérivés ortho substitués du cumène montre que cette faible réactivité est due en partie à l'encombrement stérique.

CHAPITRE I

ETUDE DES CONDITIONS DE L'AUTOXYDATION DE L'ACETYL-2 PARACYMENE

Nous avons vu, dans l'étude théorique de l'autoxydation, que la vitesse d'oxydation d'un carbure pouvait s'écrire :

$$v_x = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \quad [RH] \quad (2ek_i \ [cat.])^{1/2} \quad \text{équation (A)}$$

posons :

$$K_x = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \quad (2 \ ek_i [cat.])^{1/2}$$, nous obtenons l'équation simplifiée :

$$v_x = K_x \ [RH] \qquad \text{équation (E)}$$

K_x est la constante de vitesse globale d'oxydation du dérivé X. La réaction est d'ordre 1 par rapport au carbure et d'ordre apparent 0 par rapport à l'oxygène.
Soient :

d_s = masse spécifique de la solution oxydée
d_x = masse spécifique du dérivé X
c_x = concentration en dérivé X
c_{hx} = concentration en hydroperoxyde dérivé de X
IP_x = indice de peroxyde
v_x = vitesse d'oxydation de x
v_{hx} = vitesse de formation de l'hydroperoxyde.

La concentration en hydroperoxyde, c_{hx}, exprimée en moles par litre, est égale à la moitié du nombre d'équivalents d'oxygène actif contenus dans 1000 cm^3 de solution. Nous avons défini précédemment l'indice de peroxyde, IP, comme étant le nombre de milliéquivalents d'oxygène actif contenus dans 1000 g de solution, d'où :

$$c_{hx} = \frac{1}{2000} \quad IP \times d_s$$

Comme les mesures sont effectuées à des concentrations faibles en hydroperoxyde, (de l'ordre de 2%), la masse spécifique, d_s, de la solution est approximativement la même que celle du carbure à oxyder. D'autre part, une molécule de carbure donne environ une molécule d'hydroperoxyde ; nous pouvons donc écrire :

$$v_x = v_{hx} = \frac{dc_{hx}}{dt}$$

Si nous rapportons la concentration à l'indice de peroxyde, nous trouvons :

$$v_x = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2000}\ IP\ d_x\right)$$

$$v_x = \frac{d_x}{2000} \cdot \frac{d(IP)}{dt}$$

D'autre part, si le dérivé x est autoxydé à l'état pur, sa concentration sera au départ :

$$c_x = \frac{1000\ d_x}{M_x}$$

En reportant dans l'expression (E), nous obtenons :

$$K_x = \frac{v_x}{c_x} = \frac{d_x}{2000} \quad \frac{d(IP)}{dt} \quad \frac{M_x}{1000\ d_x}$$

d'où la constante de vitesse d'oxydation K_x :

$$K_x = \frac{1}{2} M_x\ 10^{-6}\ \frac{d(IP)}{dt} \qquad (F)$$

Si t est exprimé en heures, K le sera en h^{-1}

A - INFLUENCE DE LA PURETE DU DERIVE

La pureté du produit à oxyder a une influence très grande sur sa vitesse de réaction. Par exemple, des traces de composés sulfurés peuvent inhiber complètement l'autoxydation.

L'acétyl-2 paracymène s'est avéré le dérivé dont la purification était la plus délicate. En effet, sa préparation, par réaction de FRIEDEL et CRAFTS, s'effectue dans le sulfure de carbone. L'élimination complète des impuretés n'est possible que par des lavages répétés avec une solution de soude diluée puis à l'eau. Le passage à travers une colonne d'alumine neutre pour chromatographie, permet d'obtenir un produit dont la vitesse d'autoxydation est reproductible.

Certains dérivés de l'hydroperoxyde d'acétyl-2 paracymène ont une influence inhibitrice. C'est ainsi que de faibles quantités d'acétyl-2 paracyménol-8, 1d, ou d'acétyl-2 hydroxy-4 toluène, 1b, à une concentration de l'ordre de 0,5% peuvent arrêter complètement la réaction.

C'est pourquoi il est préférable de réaliser l'autoxydation dans des conditions défavorables à la formation de 1d et 1b, c'est-à-dire en milieu exempt de protons, d'où l'utilisation, à côté du catalyseur, d'un accepteur de protons (pyridine).

B - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'étude de l'influence de la température permet de déterminer les conditions optimales de la réaction, dans le cas d'une autoxydation avec ou sans catalyseur.

Nous avons défini 3 paramètres permettant de caractériser une réaction d'autoxydation à partir de la courbe IP = f(t) (fig. 35).

Ces trois paramètres sont :

v_x = vitesse maximale d'oxydation = $\frac{d(IP)}{dt}$ = tgα

IP_m = indice de peroxyde maximum atteint au cours de la réaction

t_m = temps nécessaire pour atteindre le maximum.

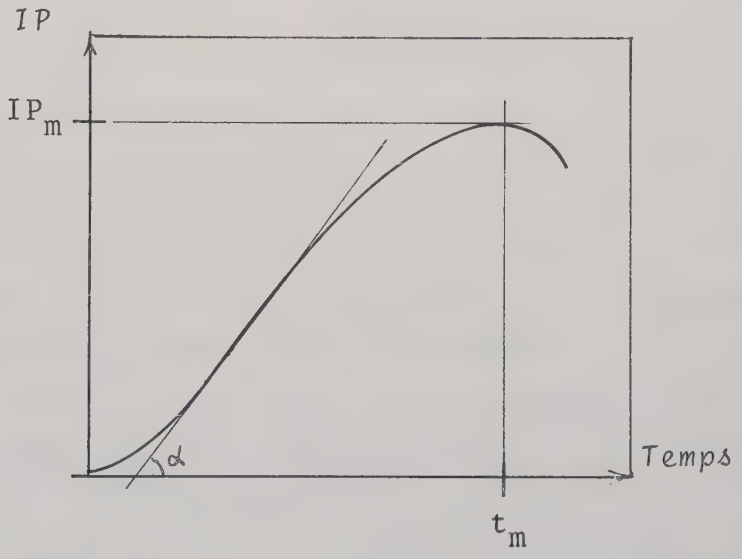


Figure 35

Les vitesses d'oxydation ont été mesurées à différentes températures dans les trois cas suivants :

- sans catalyseur — tableau n°2 Fig. 36
- en présence de 0,2 g/litre de résinate de manganèse — tableau n°3 Fig. 37
- en présence de 0,2 g/litre de naphténate de cobalt — tableau n°4 Fig. 38

Nous avons ensuite tracé les courbes $\log_{10} K_x = f(\frac{1}{T})$, T étant la température absolue et K_x la constante de vitesse définie précédemment, ainsi que les courbes $IP_m = f(\theta)$ et $t_m = f(\theta)$, θ étant la température centigrade.

I°) Etude des courbes $\log_{10} K_x = f(\frac{1}{T})$ (Fig. 39)

Au-dessous d'une certaine température, variable avec le catalyseur utilisé, nous observons que cette relation est représentée par une droite, c'est-à-dire que la constante de vitesse globale suit la loi d'ARRHENIUS :

$$K_x = K_o \, e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (G)$$

Au-dessus de cette température limite, la relation (G) n'est plus valable, ce qui signifie qu'un phénomène secondaire entre en jeu. Nous pouvons supposer que cette réaction secondaire est la décomposition de l'hydroperoxyde lui-même, qui commence à être effective au-dessus de 125-130° en l'absence de catalyseur. En présence d'un catalyseur très actif comme le naphténate de cobalt, cette température est plus basse (de l'ordre de 100°), ce qui confirme que le catalyseur joue un rôle important dans la décomposition de l'hydroperoxyde.

De l'étude de l'effet de température, nous déduisons la valeur des "énergies d'activation", ou plus exactement, des coefficients de température, puisque nous n'avons pas affaire à un processus élémentaire.

La relation (G) peut s'écrire :

$$\mathrm{Log}_e K = \mathrm{Log}_e K_o - \frac{E}{RT}$$

Si nous dérivons cette expression par rapport à 1/T, nous obtenons :

$$\frac{d \, \mathrm{Log}_e K}{d \, (\frac{1}{T})} = - \frac{E}{R} \quad \text{ou} \quad 2{,}3 \; \frac{d \log_{10} K}{d(\frac{1}{T})} = \frac{E}{R}$$

d'où la valeur de l'"énergie d'activation" :

$$E = 2{,}3 \; R \; \frac{d \log_{10} K}{d(\frac{1}{T})} \qquad (H)$$

Pour E, nous trouvons les valeurs expérimentales suivantes déduites des pentes des courbes $\log_{10} K = f(\frac{1}{T})$:

- sans catalyseur : $6,5\ 10^4$ calories
- en présence de 0,2g/litre de résinate de manganèse : $2,8\ 10^4$ calories
- en présence de 0,2g/litre de naphténate de cobalt : $2,5\ 10^4$ calories

Le naphténate de cobalt est plus actif que le résinate de manganèse, l'abaissement d'énergie d'activation étant plus marqué ; mais ce catalyseur ne permet pas d'obtenir un rendement satisfaisant en hydroperoxyde, du fait qu'il induit très facilement la décomposition de ce dernier.

2°) *Etude des courbes* $IP_m = f(\theta)$ *(fig. 40) et* $t_m = f(\theta)$ *(fig. 41)*

Les courbes $IP_m = f(\theta)$ possèdent un maximum, c'est-à-dire qu'il existe une température θ_m permettant d'obtenir un rendement maximum en hydroperoxyde. Les températures θ_m sont les suivantes :

- sans catalyseur : 130°
- en présence de 0,2g/litre de résinate de manganèse : 115-120°
- en présence de 0,2g/litre de naphténate de cobalt : 100-110°

La température θ_m est également la température à laquelle commence la décomposition de l'hydroperoxyde, c'est-à-dire à partir de laquelle la relation (G) cesse d'être valable.

Pour préparer un hydroperoxyde, avec le meilleur rendement, il conviendra de se placer à proximité de la températu-

re θ_m ainsi définie, mais il faudra également tenir compte du temps mis pour obtenir ce maximum.

Par exemple, avec le résinate de manganèse utilisé comme catalyseur, en opérant à 110°, on obtiendra un indice de peroxyde de 2900 en 4,5 h ; à 120°, on obtiendra le même indice de peroxyde maximum mais en 2 heures seulement. Cette dernière température sera donc plus favorable pour préparer l'hydroperoxyde, c'est pourquoi nous l'avons choisie pour l'autoxydation de tous les dérivés du paracymène dans le cas d'utilisation du résinate de manganèse comme catalyseur.

C - *INFLUENCE DU CATALYSEUR*

Nous avons fait des essais avec différents catalyseurs à différentes concentrations.

Les résultats consignés dans le tableau n°5 montrent qu'à une température donnée (110°), le catalyseur le plus favorable est le résinate de manganèse à la concentration de 0,2g/litre. Une petite quantité de pyridine,(5g/litre), ajoutée à ce catalyseur, évite la décomposition de l'hydroperoxyde, donc la formation de produits secondaires tels que l'alcool, la cétone et le phénol correspondants.L'ordre de grandeur de la quantité de pyridine qu'il faut ajouter au catalyseur, a été déterminé d'après la quantité d'acides formés en fin de réaction.

Le formiate de cuivre donne des résultats cinétiques peu différents de ceux du résinate de Mn, mais nous avons dû écarter ce catalyseur en raison de sa faible solubilité dans certains dérivés du paracymène.

Le naphténate de cobalt est le catalyseur qui permet d'obtenir la vitesse d'oxydation la plus grande, mais en fait

il ne permet pas d'obtenir un rendement en hydroperoxyde très élevé pour les raisons énoncées précédemment.

L'utilisation des catalyseurs mentionnés dans le tableau n° 5 n'est possible que pour des dérivés du paracymène à point d'ébullition élevé . Dans le cas de produits plus volatils (dérivés du toluène), il est nécessaire d'utiliser un catalyseur permettant d'effectuer des mesures d'absorption d'oxygène à une température plus basse. Dans ce but, nous avons choisi l'azobisisobutyronitrile.

RUSSEL ([7]) a montré que la décomposition thermique de l'AIBN était une réaction du premier ordre, c'est-à-dire que la vitesse de formation des radicaux libres initiateurs est proportionnelle à la concentration du catalyseur.

L'AIBN a été utilisé à la température de 90° et à la concentration de 10g/litre. La mesure de la vitesse d'oxydation s'effectue au départ de la réaction lorsque la concentration en hydroperoxyde est peu importante. La majorité des radicaux libres initiateurs provient ainsi principalement du catalyseur et non pas de la décomposition de l'hydroperoxyde lui-même.

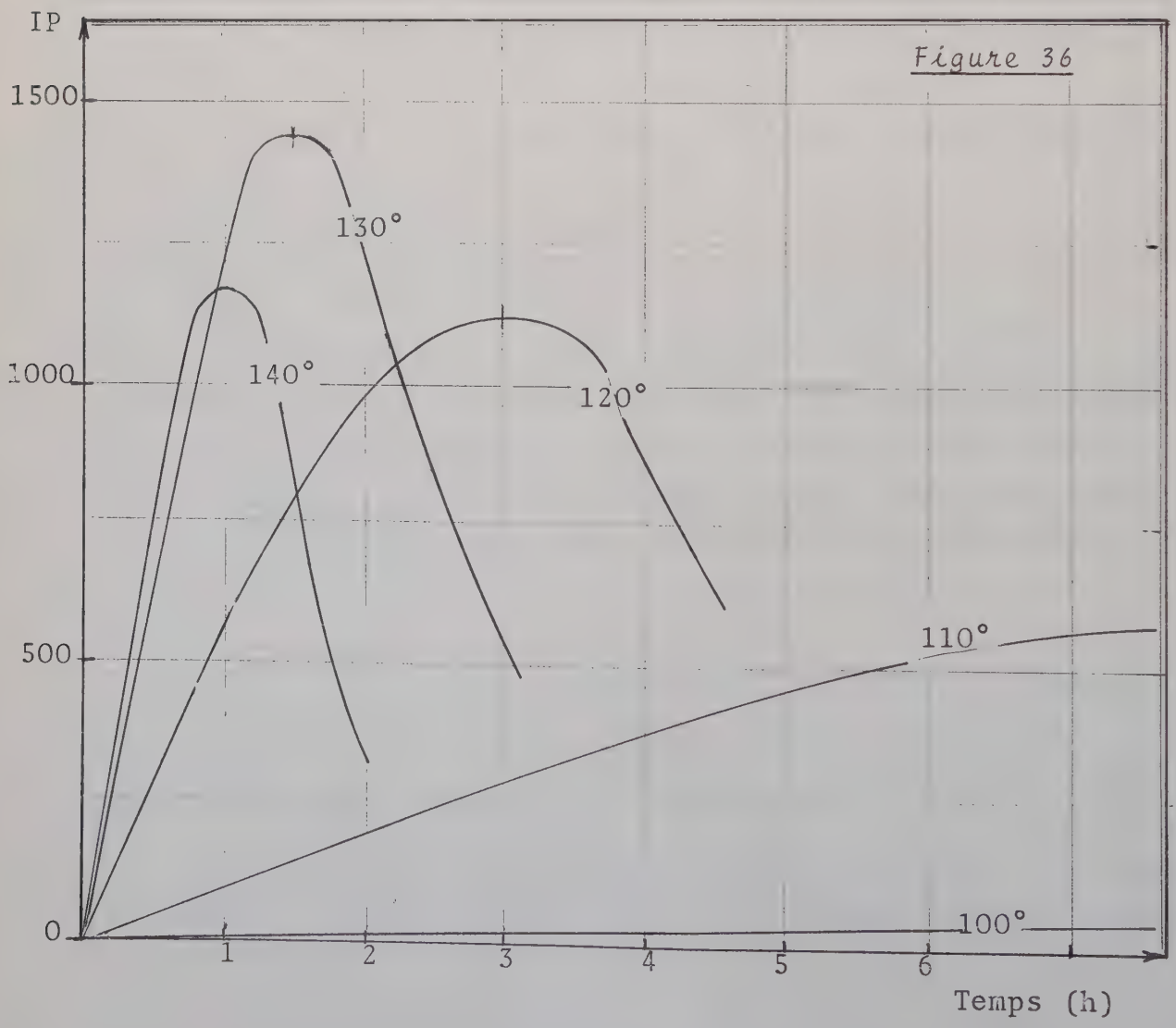
Il faut noter que, lors de sa décomposition, l'AIBN donne naissance à de l'azote qui risque de fausser la mesure d'absorption d'oxygène, mais ce dégagement d'azote reste néanmoins très inférieur aux valeurs des volumes d'oxygène mis en jeu. L'erreur ainsi introduite sera donc négligeable.

Influence de la température : *Tableau n° 2*

Acétyl-2 paracymène sans catalyseur.

θ°C	T°K	1/T 10^5	t_mh	IP_m	$\frac{d(IP)}{dt}$ h^{-1}	K.10^4 h^{-I}	$-\log_{10}$ K
100	373	268			10	88	4,055
110	383	261	10	650	90	790	3,102
120	393	254	3	1250	580	5 100	2,292
130	403	248	1,5	1430	1250	11 000	1,958
140	413	242	1	1150	1550	13 600	1,866

Figure 36



Influence de la température : *Tableau n° 3*

Acétyl-2 paracymène + résinate de Mn 0,2 g/litre.

θ°C	T°K	1/T 10^5	t_m h	IP_m	$\frac{d(IP)}{dt}$ h^{-1}	K.10^4 h^{-1}	$-\log_{10}K$
100	373	268	8,5	2400	400	350	1,456
110	383	261	4,5	2900	1010	900	1,046
115	388	257	3	3000	1590	1400	0,854
120	393	254	2	2900	2450	2160	0,665
125	398	251	1,2	2600	3050	2700	0,569
130	403	248	0,8	1900	3450	3020	0,520

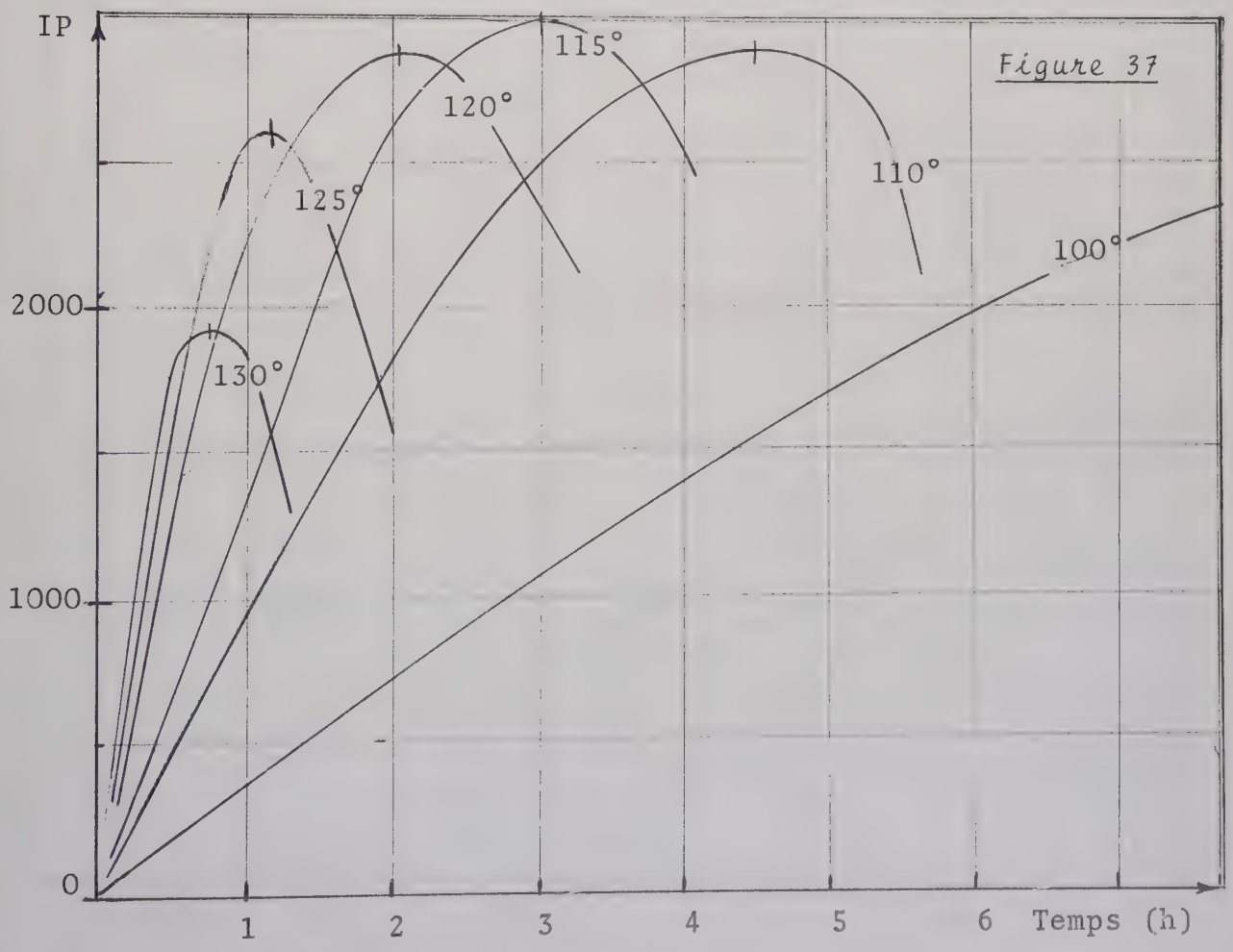


Figure 37

Influence de la température : *Tableau n° 4*

Acétyl-2 paracymène + naphténate de Co 0,2g/litre.

θ °C	T°K	1/T 10^5	t_m h	IP_m	$\frac{d(IP)}{dt}_h^{-1}$	K.10^4 h^{-1}	$-\log_{10}$K.
90	363	275	4,5	1930	480	420	1,377
100	373	268	2,6	2000	1160	1020	0,992
110	383	261	1,2	1950	2350	2070	0,684
120	393	254	0,7	1860	3500	3080	0,512
130	403	248	0,2	1050	4050	3560	0,448

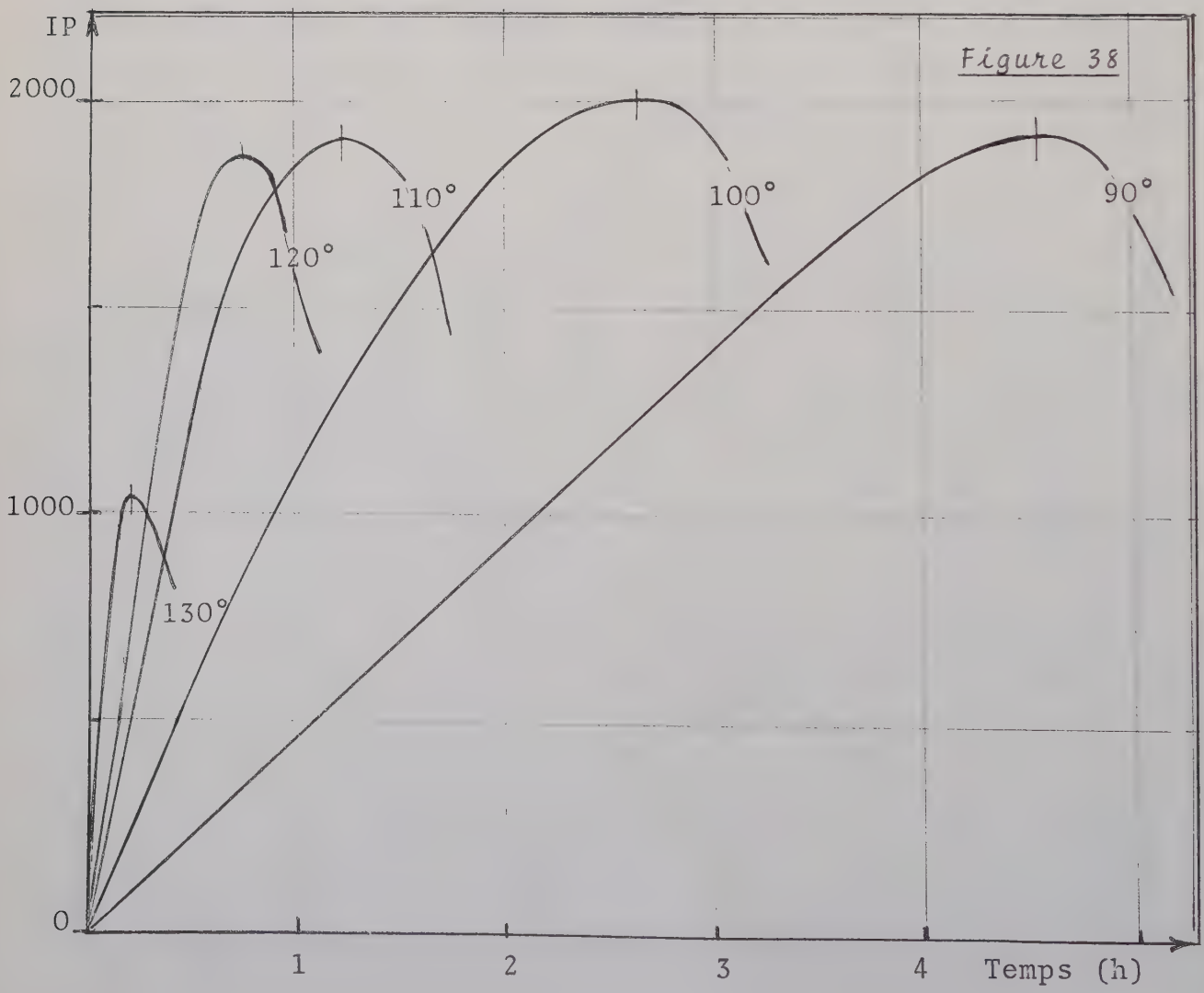
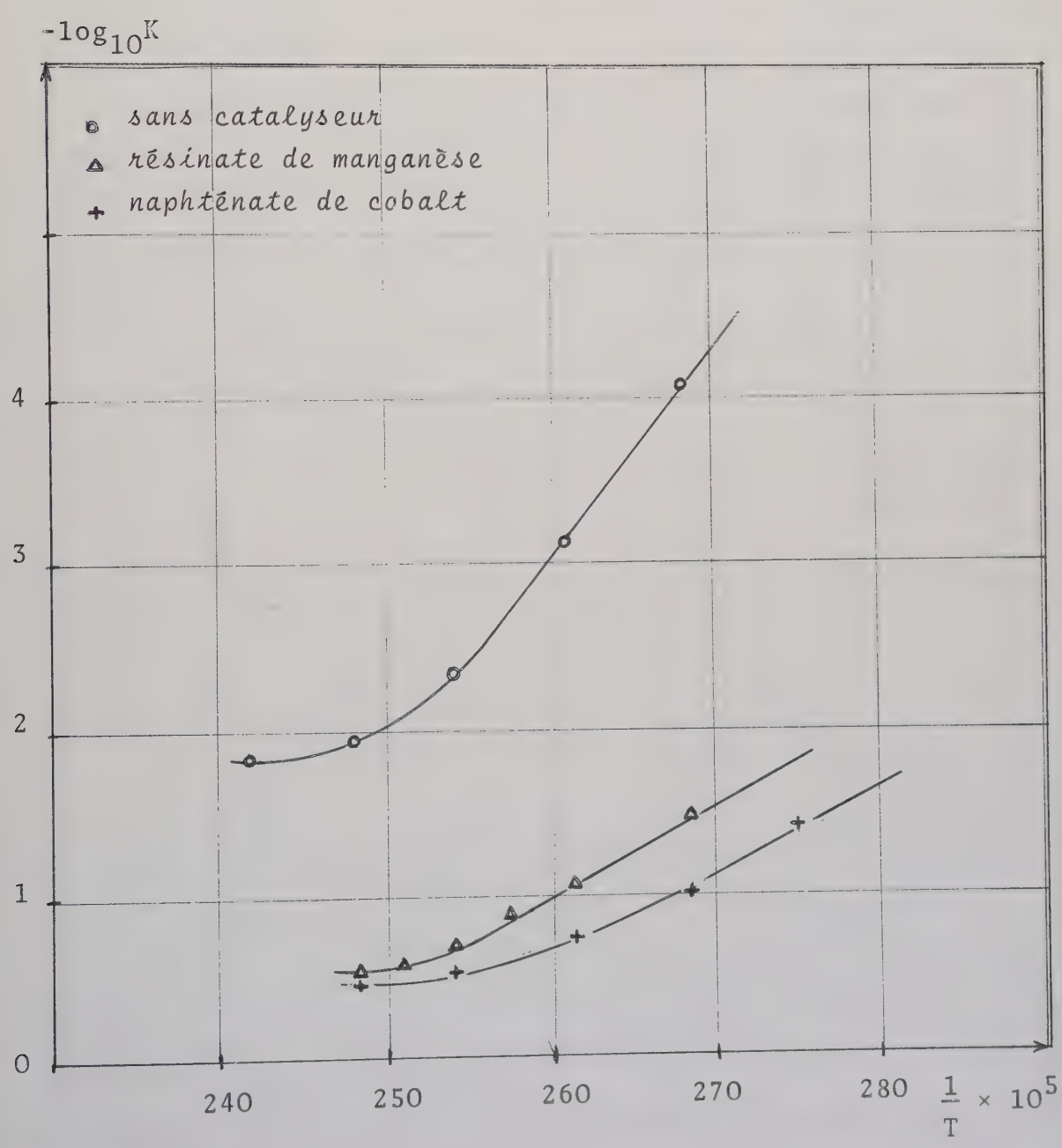
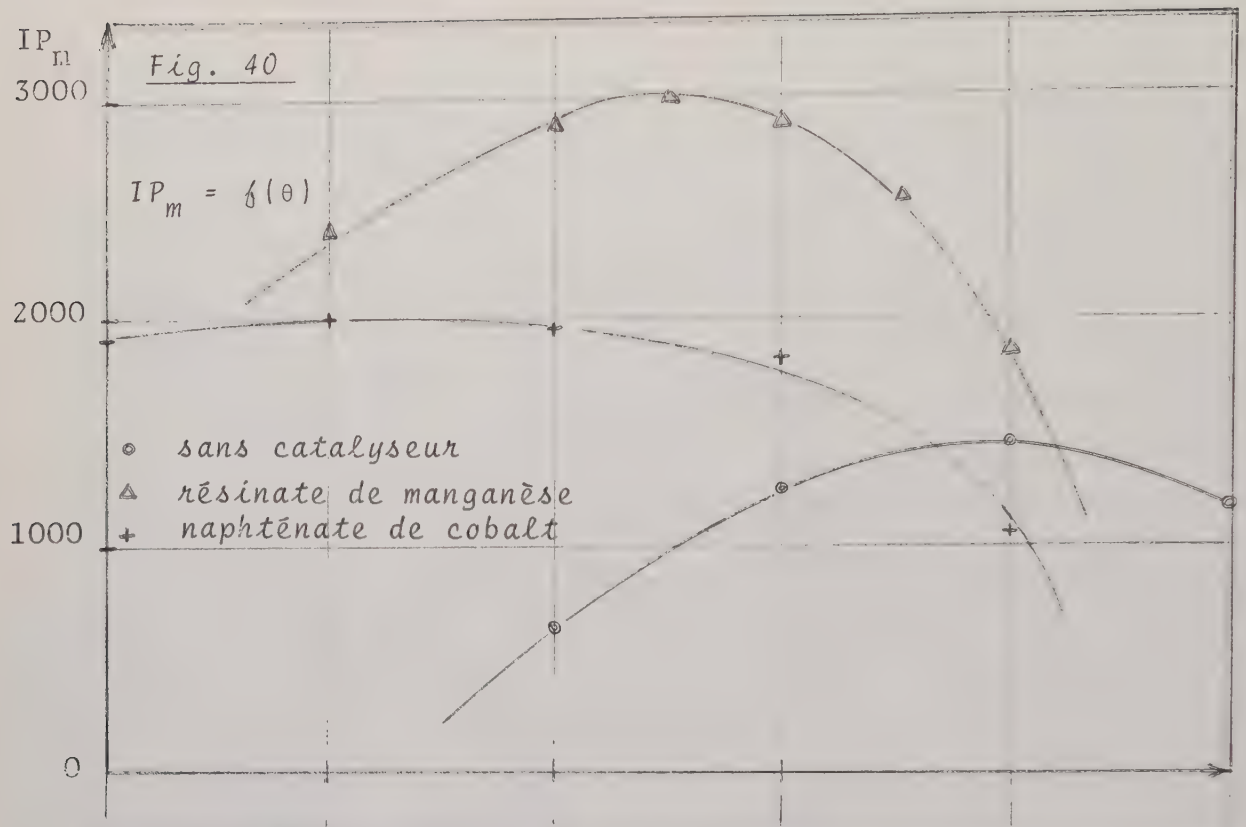


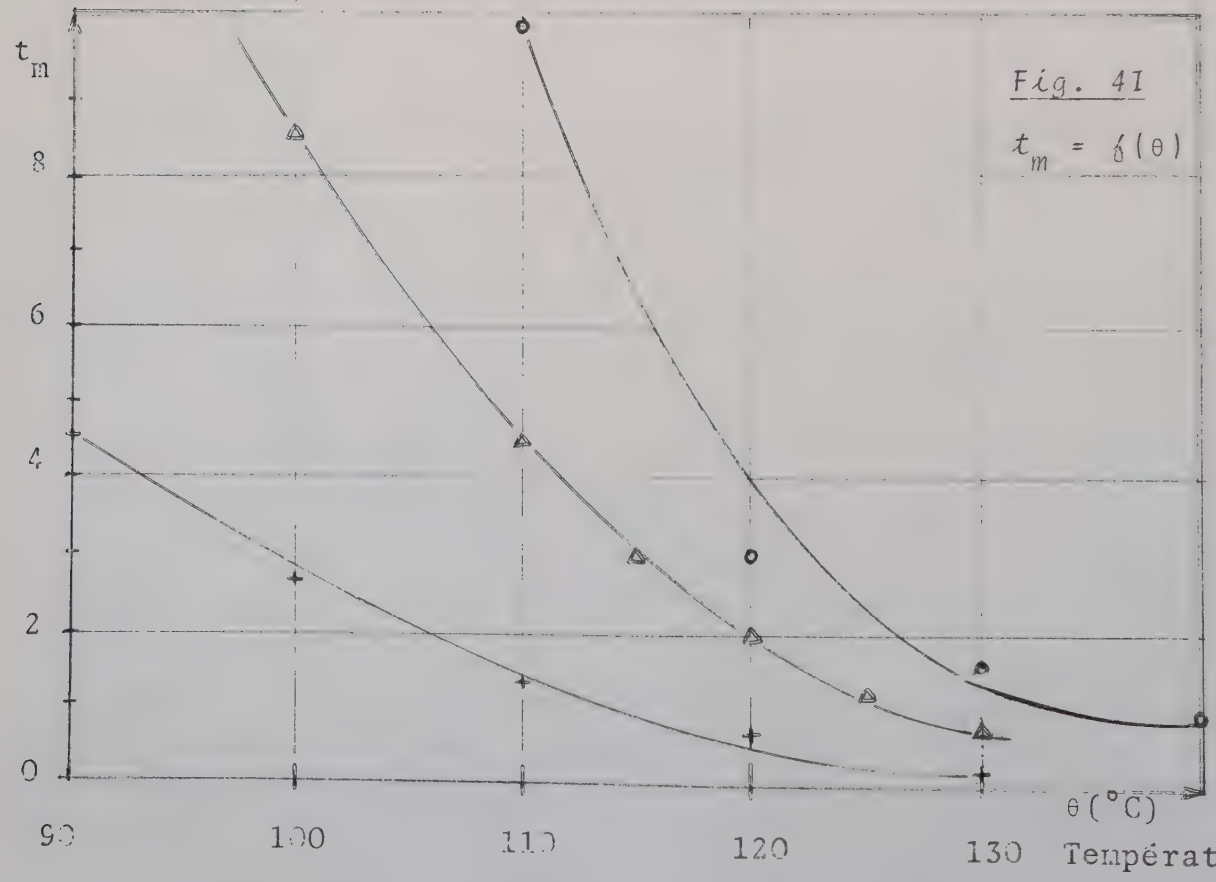
Figure 38

Figure 39

$$-\log_{10} K = f\left(\frac{1}{T}\right)$$




IP m
3000
2000
1000
0
Fig. 40
IP m = f(θ)
sans catalyseur
résinate de manganèse
naphténate de cobalt


t m
8
6
4
2
0
Fig. 41
t m = f(θ)
θ(°C)
90
100
110
120
130
Température

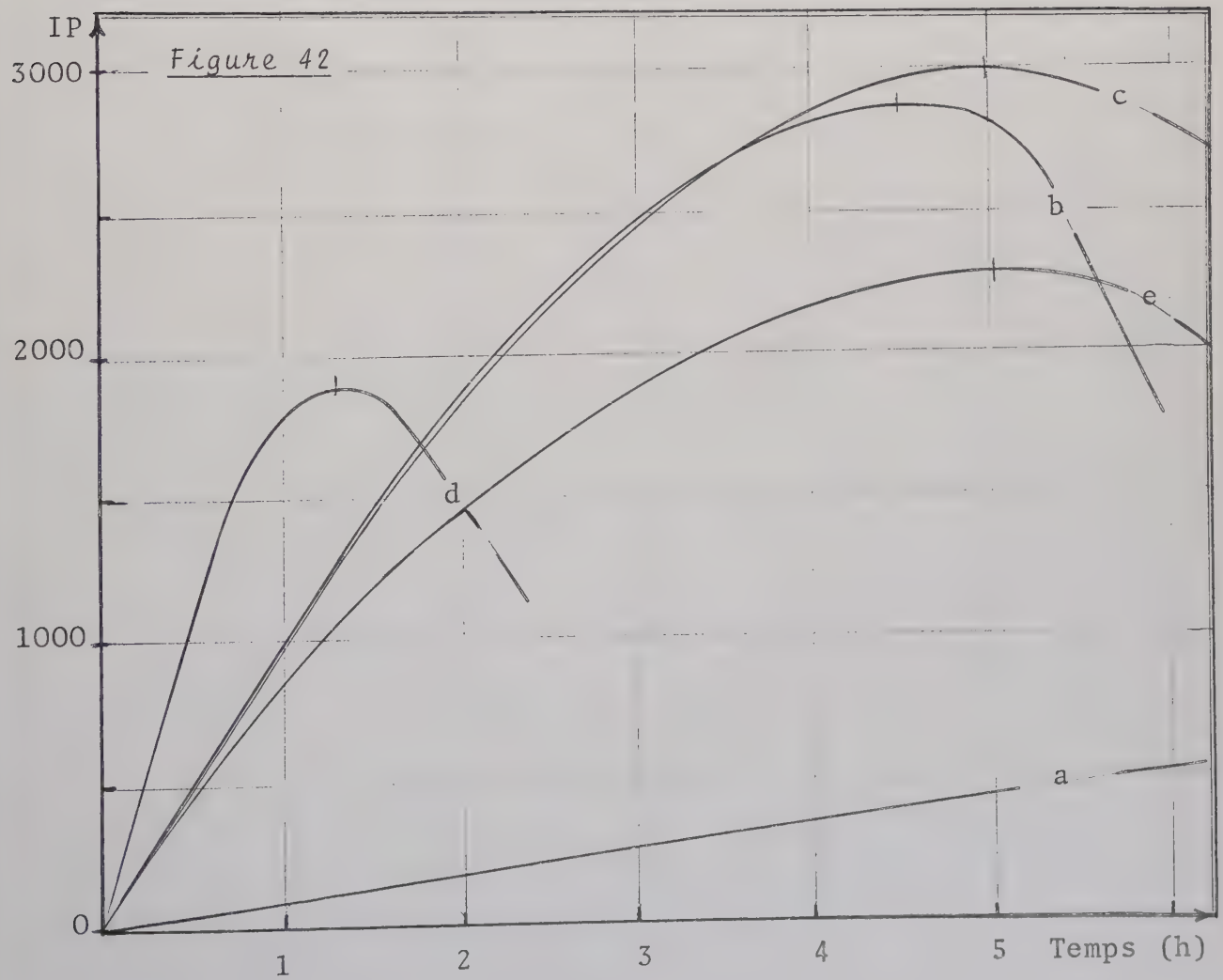
Influence des catalyseurs :

Acétyl-2 paracymène à 110°

Tableau n° 5

Catalyseur	$\frac{d(IP)}{dt}$ h^{-1}	IP_m	t_m(h)	Réf.
sans catalyseur	90	700	10	a
Résinate de Mn 0,2g/l	1010	2900	4,5	b
Résinate de Mn 0,2g/l+Pyridine 5g/l	1000	3000	5	c
Naphténate de Co 0,2g/l	2120	1900	1,2	d
Formiate de Cu 0,02g/l	980	2300	5	e

Figure 42



CHAPITRE II

RELATION ENTRE LA STRUCTURE ET LA VITESSE D'OXYDATION DE DERIVES DU PARACYMENE SUBSTITUE EN 2

RUSSEL ([21]) a montré que les constantes de vitesse d'oxydation, des cumènes et des toluènes para-substitués, pouvaient être reliées aux constantes de HAMMETT selon une loi de la forme :

$$\log_{10} \frac{K_x}{K_c} = \rho\sigma \quad \text{ou} \quad \log_{10} \frac{K_x}{K_t} = \rho'\sigma \qquad (\dot{I})$$

K_x = constante de vitesse d'oxydation d'un carbure
K_c = " " " du cumène
K_t = " " " du toluène
σ = constante de HAMMETT du substituant placé en para
ρ, ρ' = facteurs de réaction

Les valeurs déterminées expérimentalement par RUSSEL pour les facteurs de réaction sont :

$\rho = -0,43$ et $\rho' = -0,6$ environ

La relation ($\dot{I}$) est bien vérifiée pour les dérivés du cumène, mais elle n'est qu'approchée pour les dérivés substitués du toluène.

Cet auteur a montré que les constantes de terminaison, k_t, des radicaux peroxydiques primaires, secondaires et tertiaires, étaient différentes, alors que BOLLAND ([31]) avait émis l'hypothèse selon laquelle ces constantes k_t étaient indépendantes de la structure de ces radicaux.

Si les constantes de rupture de radicaux peroxydiques, de classes différentes, ne sont pas les mêmes, les vitesses d'oxydation de mélanges de carbures ne seront plus additives. Il y aura réaction compétitive entre les radicaux peroxydiques produits par ces carbures (page 18).

Les dérivés du paracymène sont susceptibles de donner deux sortes de radicaux peroxydiques : ceux du type cumylperoxy et ceux du type benzylperoxy. Ces radicaux peuvent se faire simul-

tanément, comme dans le cas du paracymène lui-même, mais dans les dérivés substitués, des influences électroniques internes (effet de champ, effet stérique) peuvent modifier la réactivité des points favorables à l'oxydation.

Comme nous avons deux points d'attaque possibles, il y a compétition entre les deux sortes de radicaux ; nous sommes ramenés au cas de l'autoxydation du mélange d'un dérivé du toluène et d'un dérivé du cumène. Cette comparaison a été effectuée dans le cas de deux composés dont la réactivité est très dissemblable : le bromo-2 paracymène et le méthoxy-2 paracymène.

I°) Relation entre K_x et les constantes de HAMMETT

Nous avons autoxydé 9 dérivés du paracymène substitué en 2, à 90° en présence d'AIBN (tableau n°6), et à 120° en présence de résinate de manganèse (0,2g/litre) (tableau n°7). Ces derniers résultats sont donnés à titre de comparaison.

a) à 90° en présence de 10g/litre d'AIBN

Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau n°6. Le calcul de la constante de vitesse, K_x, est effectué à partir de la vitesse d'absorption de l'oxygène par la solution, v_x, exprimée en mole litres^{-1} heure^{-1}.

$$K_x = \frac{v_x}{C_x}$$

C_x = concentration en carbure x ; comme celui-ci est autoxydé à l'état pur :

$$C_x = \frac{1000\ d}{M} \quad \text{moles litre}^{-1}$$

d étant la masse spécifique du carbure à 20° ($d \# d_4^{20}$) .

Les constantes σ sont calculées de manière additive :

$$\Sigma\sigma = \sigma_{\text{méta R}} + \sigma_{\text{para } CH_3}$$

$$\Sigma\sigma = \sigma_{\text{méta R}} - 0,17$$

Les résultats du tableau n°6 ont été portés sur un graphique $\log \frac{K_x}{K_c}$ en fonction de $\Sigma\sigma$, (Fig.43).

La relation $\log \frac{K_x}{K_c} = f(\Sigma\sigma)$ est linéaire pour les 5 dérivés suivants :

- tertiobutyl-2 paracymène
- acétyl-2 paracymène
- chloro-2 paracymène
- bromo-2 paracymène
- cyano-2 paracymène

La pente ρ de la droite représentative est égale à :

$$\rho = -0,40$$

Cette valeur est très peu différente de celle trouvée par RUSSEL (-0,43).

Par contre, pour les autres dérivés, y compris le paracymène lui-même, il ne semble pas qu'il y ait de corrélation directe entre l'effet polaire et le rapport des constantes de vitesse.

b) <u>à 120° en présence de 0,2g/litre de résinate de manganèse</u>

Les résultats obtenus (tableau n° 7 , fig. n° 44) sont presque identiques à ceux du paragraphe a. Nous trouvons :

$$\rho = -0,43$$

2°) *Calcul de l'erreur sur log* $\frac{K_x}{K_c}$

Nous supposerons K_c, constante de vitesse d'oxydation du cumène, connue avec une précision suffisante pour en négliger l'erreur, d'où :

$$d(\log_{10} \frac{K_x}{K_c}) = d(\log_{10} K_x) = \frac{d(K_x)}{K_x} \quad \frac{1}{2,3}$$

comme $K_x = \frac{v_x}{c_x}$

$$d(\log_{10} K_x) = \frac{dv_x}{v_x} \quad \frac{1}{2,3}$$

L'erreur absolue sur le logarithme de $\frac{K_x}{K_c}$ sera :

$$\Delta \log_{10} \frac{K_x}{K_c} = \frac{1}{2,3} \frac{\Delta v_x}{v_x}$$

Suivant les composés étudiés, l'erreur sur la vitesse d'oxydation est variable ; elle ne dépasse généralement pas $\pm 5\%$

d'où : $\Delta \log_{10} \frac{K_x}{K_c} = \frac{1}{2,3} \times \frac{5}{100} \# 0,02$

3°) *Interprétation des résultats*

Aux erreurs expérimentales près, les deux valeurs trouvées pour ρ, dans des conditions opératoires différentes, sont les mêmes que la valeur indiquée par RUSSEL ($\rho = -0,43$) dans le cas des dérivés para-substitués du cumène.

Les composés répondant à la relation (I) sont ceux pour lesquels nous n'observons que la formation d'un hydroperoxyde tertiaire, c'est-à-dire que dans ces dérivés, ni le substituant R, ni le CH_3 en para de l'isopropyle ne réagissent avec l'oxygène.

Par contre, dans tous les autres dérivés, nous observons la formation d'un hydroperoxyde primaire en position 7.

Dans le cas du méthyl-2 paracymène et de l'éthyl-2 paracymène, nous avons mis en évidence la formation de 3 hydroperoxydes, et même d'un di-hydroperoxyde dans l'éthyl-2 paracymène.

Au cours de l'autoxydation de ces dérivés, il se forme plusieurs sortes de radicaux peroxydiques qui entrent en compétition dans la phase de propagation d'une part, et dans la phase de terminaison d'autre part ; c'est pourquoi l'additivité des vitesses de réaction sur les différents sites n'étant pas conservée, la réactivité des carbures correspondants ne suit plus la loi de RUSSEL.

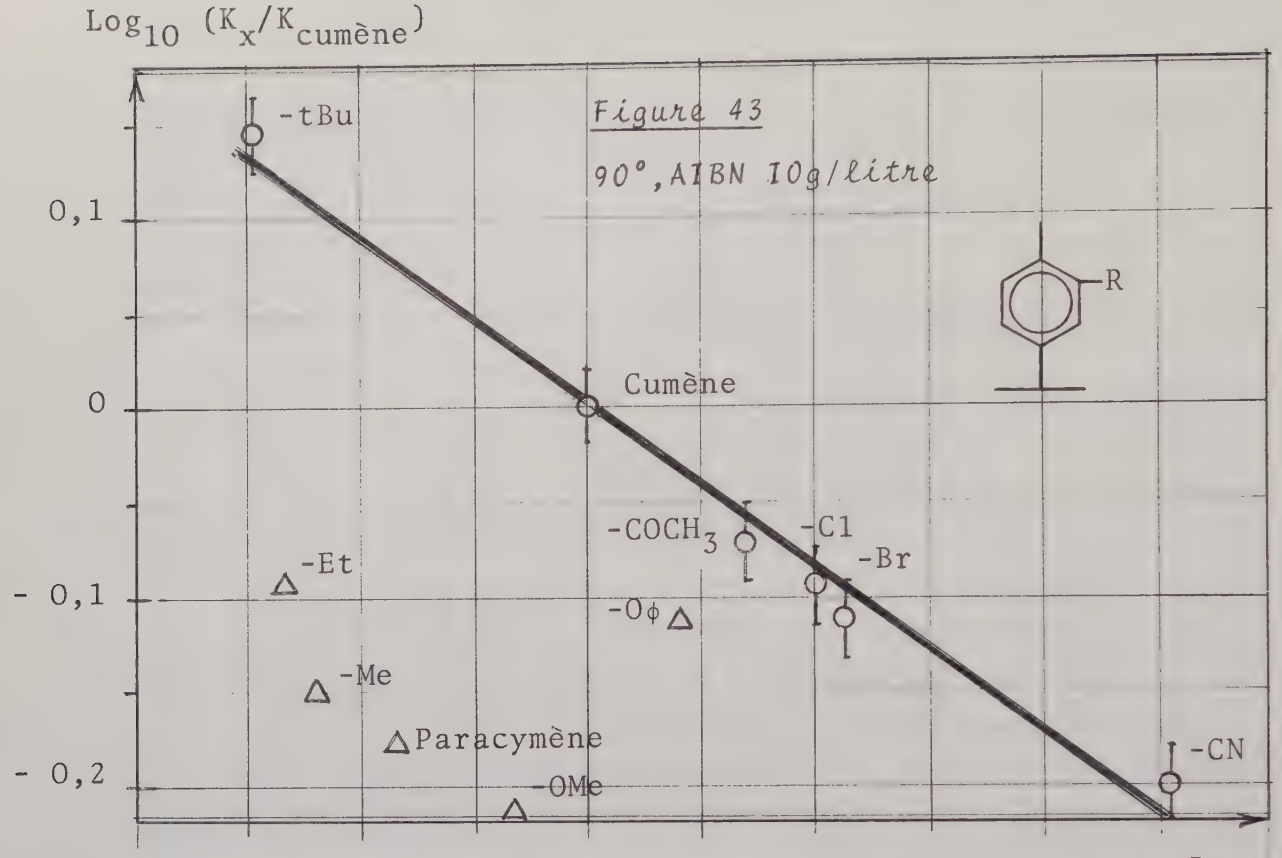
Les constantes de vitesse d'oxydation des dérivés, possédant plusieurs sites actifs de nature différente sur leur molécule, sont alors inférieures aux constantes de vitesse calculées, en considérant que l'attaque n'a lieu que sur le groupement isopropyle.

Afin de déterminer la part exacte de l'effet électronique et celle de l'effet stérique sur la réactivité du carbone 7, il est préférable de se libérer des effets dus au groupement isopropyle : en particulier de l'effet de compétition entre les radicaux peroxydiques de nature différente. C'est pourquoi nous avons étudié la réactivité des dérivés ortho substitués du toluène.

Tableau n° 6

OXYDATION DE DERIVES DU PARACYMENE
A 90° (AIBN 10 g/litre)

	M	d_4^{20}	v_x mole $l^{-1}h^{-1}$	c_x mole l^{-1}	K_x $10^4 h^{-1}$	$\frac{K_x}{K_{Cumène}}$	$\log\frac{K_x}{K_C}$	$\sigma_{méta}$	$\Sigma\sigma = \sigma_m - 0,17$
Cumène	120	0,862	0,922	7,17	1286	1	0	0	0
Paracymène	134	0,857	0,545	6,38	854	0,664	- 0,178	0	- 0,17
Acétyl-2 paracymène	176	0,956	0,587	5,42	1083	0,842	- 0,075	+ 0,30	+ 0,13
Méthoxy-2 "	164	0,939	0,440	5,72	769	0,598	- 0,223	+ 0,11	- 0,06
Phénoxy-2 "	226	1,001	0,442	4,42	1000	0,777	- 0,109	+ 0,25	+ 0,08
Méthyl-2 "	148	0,866	0,534	5,85	912	0,708	- 0,150	- 0,07	- 0,24
Ethyl-2 "	162	0,870	0,568	5,36	1041	0,810	- 0,092	- 0,10	- 0,27
Tertiobutyl-2 "	190	0,878	0,838	4,62	1813	1,41	+ 1,49	- 0,12	- 0,29
Bromo-2 "	213	1,260	0,553	5,91	935	0,778	- 0,110	+ 0,39	+ 0,22
Chloro-2 "	168,5	1,024	0,630	6,07	1038	0,808	- 0,093	+ 0,37	+ 0,20
Cyano-2 "	159	0,954	0,485	5,99	810	0,629	- 0,201	+ 0,68	+ 0,51


Log10 (Kx/Kcumène)
Figure 43
90°, AIBN 10g/litre
-tBu
0,1
0
- 0,1
- 0,2
R
Cumène
-COCH3
-Cl
-Br
-Et
-Oφ
-Me
Paracymène
-OMe
-CN
Σσ

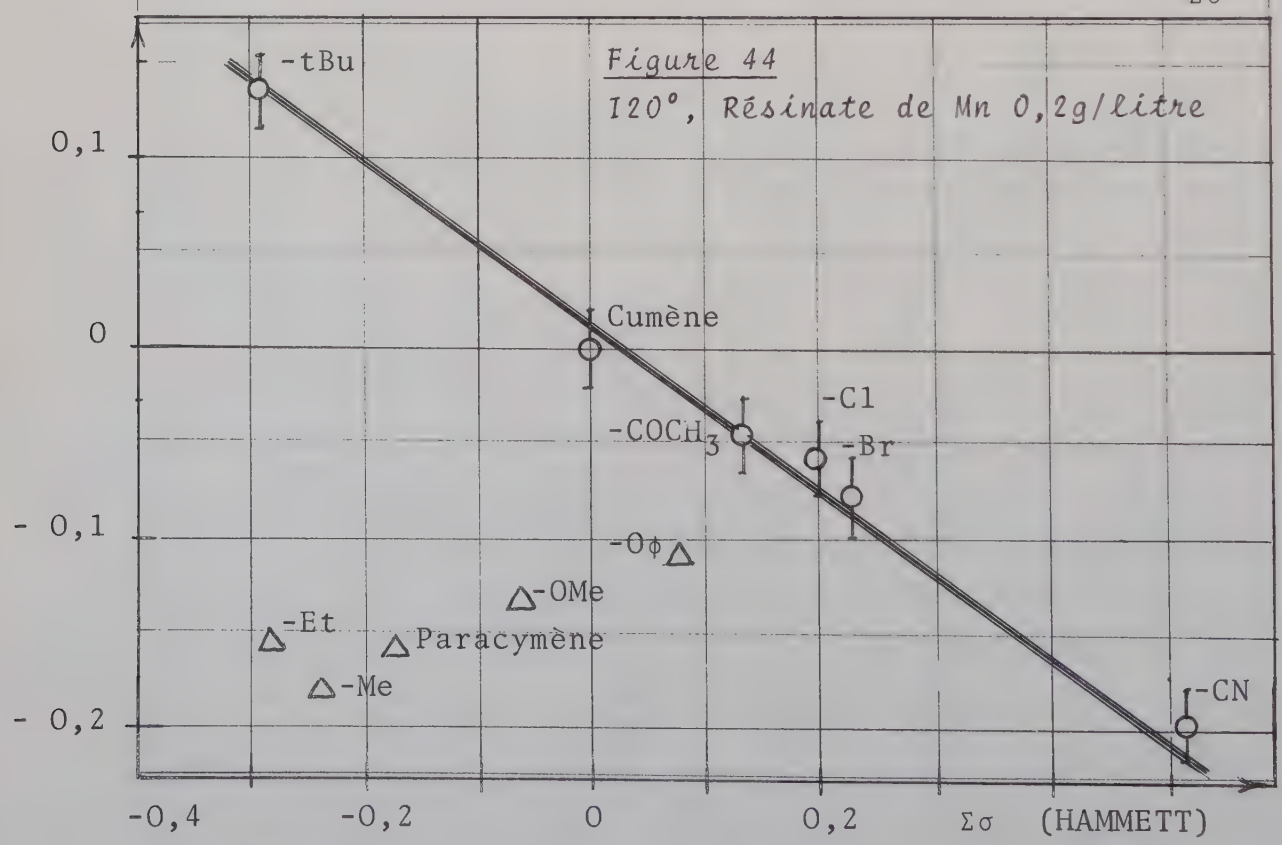


Figure 44
120°, Résinate de Mn 0,2g/litre
-tBu
0,1
0
- 0,1
- 0,2
Cumène
-Cl
-COCH3
-Br
-Oφ
-OMe
-Et
Paracymène
-Me
-CN
-0,4
-0,2
0
0,2
Σσ (HAMMETT)

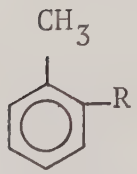
Tableau n° 7

AUTOXYDATION DE DERIVES DU PARACYMENE
A 120° (Résinate de Mn 0,20 g/litre)

	M	$IP_{th.}$	$\frac{d(IP)}{dt}$	K_x $10^4\ h^{-1}$	$\frac{K_x}{K_{Cumène}}$	$\log\frac{K_x}{K_c}$	$\sigma_{méta}$	$\Sigma\sigma = \sigma_m - 0,17$
Cumène	120	13 140	3940	2367	1	0	0	0
Paracymène	134	12 034	2350	1578	0,664	- 0,178	0	- 0,17
Acétyl-2 paracymène	176	9 620	2450	2160	0,910	- 0,042	+ 0,30	+ 0,13
Méthoxy-2 "	164	10 193	2140	1757	0,742	- 0,130	+ 0,11	- 0,06
Phénoxy-2 "	226	7 746	1630	1843	0,777	- 0,110	+ 0,25	+ 0,08
Méthyl-2 "	148	11 111	2100	1555	0,657	- 0,182	- 0,07	- 0,24
Ethyl-2 "	162	10 298	2060	1670	0,705	- 0,152	- 0,10	- 0,27
Tertiobutyl-2 "	190	9 000	3330	3210	1,355	+ 0,132	- 0,12	- 0,29
Bromo-2 "	213	8 160	1880	2003	0,844	- 0,073	+ 0,39	+ 0,22
Chloro-2 "	168,5	9 965	2490	2100	0,887	- 0,052	+ 0,37	+ 0,20
Cyano-2 "	159	10 460	1880	1497	0,633	- 0,198	+ 0,68	+ 0,51

CHAPITRE III

RELATION ENTRE LA STRUCTURE ET LA VITESSE D'OXYDATION DE DERIVES ORTHO-SUBSTITUES DU TOLUENE



La réactivité des dérivés ortho-substitués du toluène a été mesurée à 90°, en présence d'AIBN à la concentration de 10g/litre.

Les résultats obtenus montrent que l'effet stérique est très important (tableau n°8). Soient E_s et σ^* les facteurs de TAFT relatifs à l'encombrement stérique et à l'effet électronique du substituant R.

TAFT ([77]) a montré qu'un certain nombre de réactions pouvaient s'expliquer en reliant les constantes de vitesse à 3 facteurs principaux : le facteur de HAMMETT, σ^*, étendu à la position ortho et représentant l'effet électronique du substituant, le facteur E_s, qui est en rapport avec l'effet stérique et enfin un facteur de résonance $\Delta\Delta F_R^{\ddagger}$.

Suivant le type de réaction, on peut faire intervenir un ou plusieurs de ces facteurs.

Quelques types de réactions peuvent être affectés principalement par l'encombrement stérique ; dans ce cas, nous pouvons écrire :

$$\log k - \log k_o = \delta E_s \qquad (J)$$

Dans d'autres cas, l'effet électronique n'est pas négligeable, on doit donc se référer à une équation du type :

$$\log k - \log k_o = \rho^* \sigma^* + \delta E_s \qquad (K)$$

Pour des séries de réactions dans lesquelles la conjugaison prédomine et où l'effet stérique est peu important, il est possible d'évaluer l'effet de conjugaison par la relation :

$$\log k - \log k_o = \rho^* \sigma^* + \Delta\Delta F^{\ddagger}_R \qquad (L)$$

Les résultats des mesures effectuées sur 7 dérivés du toluène sont rassemblés dans le tableau n° 8.

Nous avons commencé par porter $\log \frac{K_x}{K_{toluène}}$ en fonction de σ^*, mais nous constatons qu'il n'existe pas de courbe simple permettant de relier les différents points (fig. n° 45).

Portons $\log \frac{K_x}{K_{toluène}}$ en fonction de E_s (fig.46).

Nous constatons que les différents points se placent à proximité d'une droite, dont la pente, δ, est égale à 0,4. Cette relation est vérifiée d'une manière satisfaisante pour les halogènes; par contre le groupement NO_2 s'écarte sensiblement de la droite représentative. Ce résultat signifie que l'effet électronique des substituants, situés en ortho du groupement CH_3, se trouve fortement atténué par l'effet stérique.

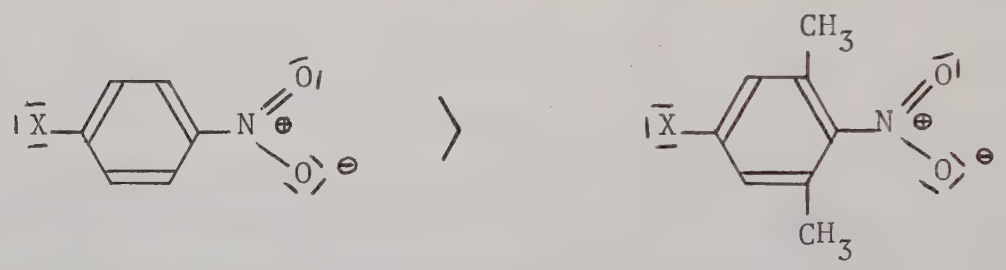
Le groupement NO_2 devrait avoir une réactivité inférieure si l'on considère uniquement son encombrement. L'effet polaire devrait également diminuer la réactivité de l'orthonitrotoluène ; or, nous constatons le phénomène inverse.

Le groupement NO_2, s'il est placé en para donne lieu à un effet électronique important dû à la conjugaison. Cet état de résonance n'est possible que si les deux oxygènes peuvent se mettre dans le plan du cycle. Or, en position ortho, cette coplanéité est rendue difficile par la présence des hydrogènes du CH_3.

En position ortho, l'effet mésomère du NO_2 serait donc fortement diminué. Il en résulterait une diminution de son influence électronique interne. Le NO_2 peut néanmoins agir par effet inductif et par un effet de champ.

Dans le cas présent, l'effet stérique aurait donc une action inverse de celle généralement rencontrée pour les autres substituants.

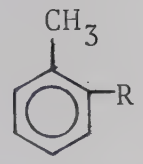
Il est à noter que ce phénomène n'est pas unique : dans les réactions de substitution nucléophile d'un halogène en para, l'ortho-ortho'-diméthylation diminue la vitesse de réaction ([78]), les deux oxygènes du groupement NO_2 ne pouvant se mettre dans le plan du cycle.



Le méthoxy-2 toluène, au contraire, a une réactivité supérieure à celle du toluène. Le groupement OCH_3 a un encombrement stérique restreint et son effet polaire est en faveur de l'autoxydation en ortho. Ainsi s'explique la formation d'une quantité plus importante de composés "primaires", dans le cas du méthoxy-2 paracymène, que dans le cas du paracymène lui-même.

Nous avons également autoxydé l'orthocyanotoluène ainsi que l'orthoacétyltoluène. Ces dérivés ont des réactivités très inférieures à celle du toluène, ce qui est dû vraisemblablement à leur effet de conjugaison. C'est pourquoi on n'observe pas d'hydroperoxyde primaire dans le cas de l'acétyl-2 paracymène et du cyano-2 paracymène.

Tableau n°8



OXYDATION DE DERIVES ORTHO-SUBSTITUES DU TOLUENE
A 90° (AIBN 10 g/litre)

R	M	d_4^{20}	v_x mole $h^{-1}l^{-1}$	c_x mole l^{-1}	K_x 10^4 h^{-1}	$\frac{K_x}{K_{toluène}}$	$\log \frac{K_x}{K_t}$	σ^*	Es
H	92	0,887	0,130	9,64	135	1	0	0	-
CH_3 (†)	106	0,880	0,094 (†)	8,30	113 (†)	0,840	- 0,176	- 0,17	0
OCH_3	122	0,985	0,137	8,07	170	1,259	+ 0,111	- 0,41	+ 0,99
F	110	1,004	0,118	9,13	129	0,958	- 0,018	+ 0,24	+ 0,49
Cl	126,5	1,082	0,079	8,55	92	0,685	- 0,165	+ 0,20	+ 0,18
Br	171	1,422	0,059	8,31	71	0,527	- 0,279	+ 0,21	0
I	218	1,697	0,051	7,78	65	0,486	- 0,313	+ 0,21	- 0,20
NO_2	137	1,163	0,054	8,49	63	0,472	- 0,327	+ 0,78	- 0,75
CN	117	0,990	0,077	8,46	91	0,674	- 0,171		
$COCH_3$	134	1,026	0,060	7,65	78	0,581	- 0,236		

(†) pour 1 CH_3

Figure 45

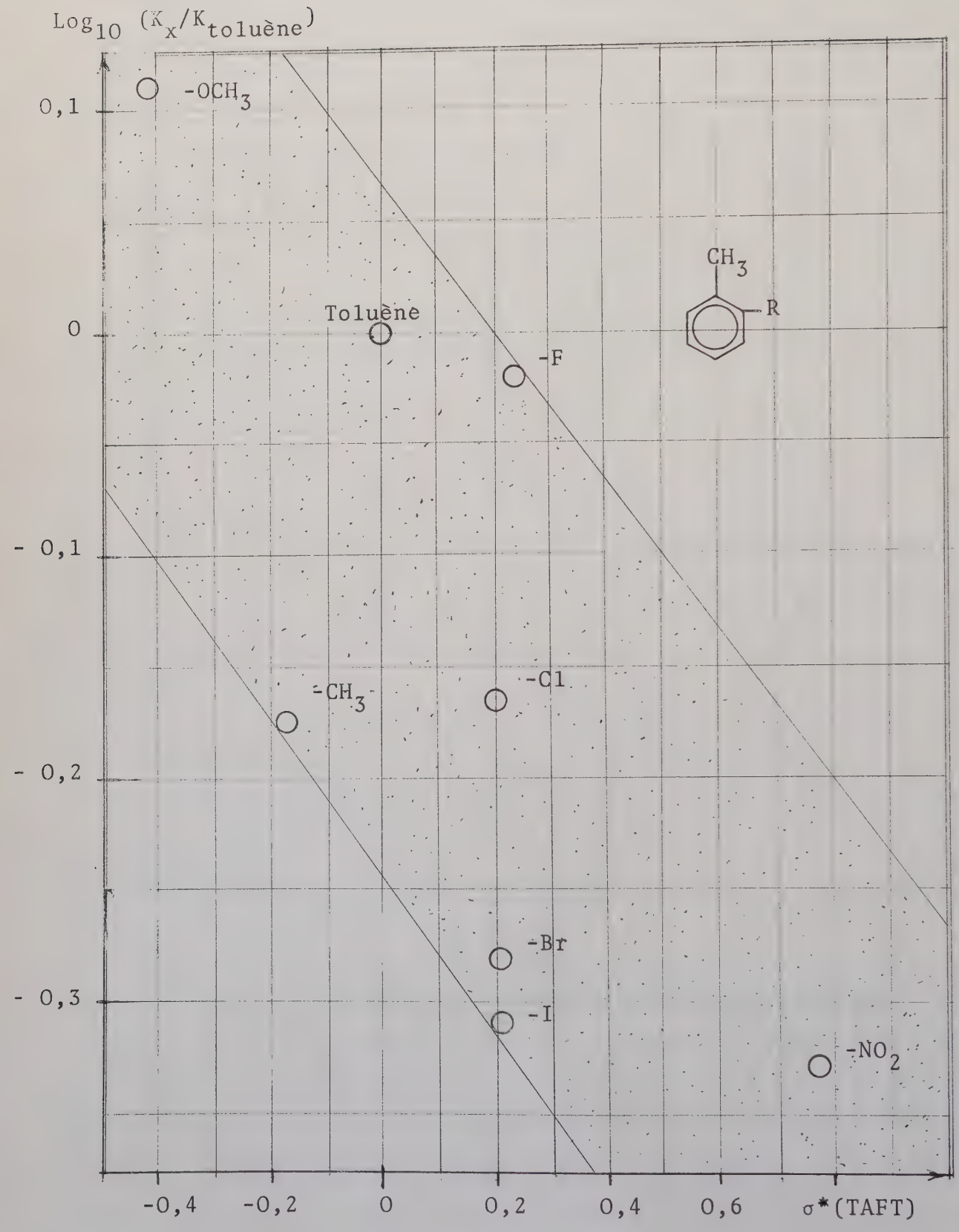
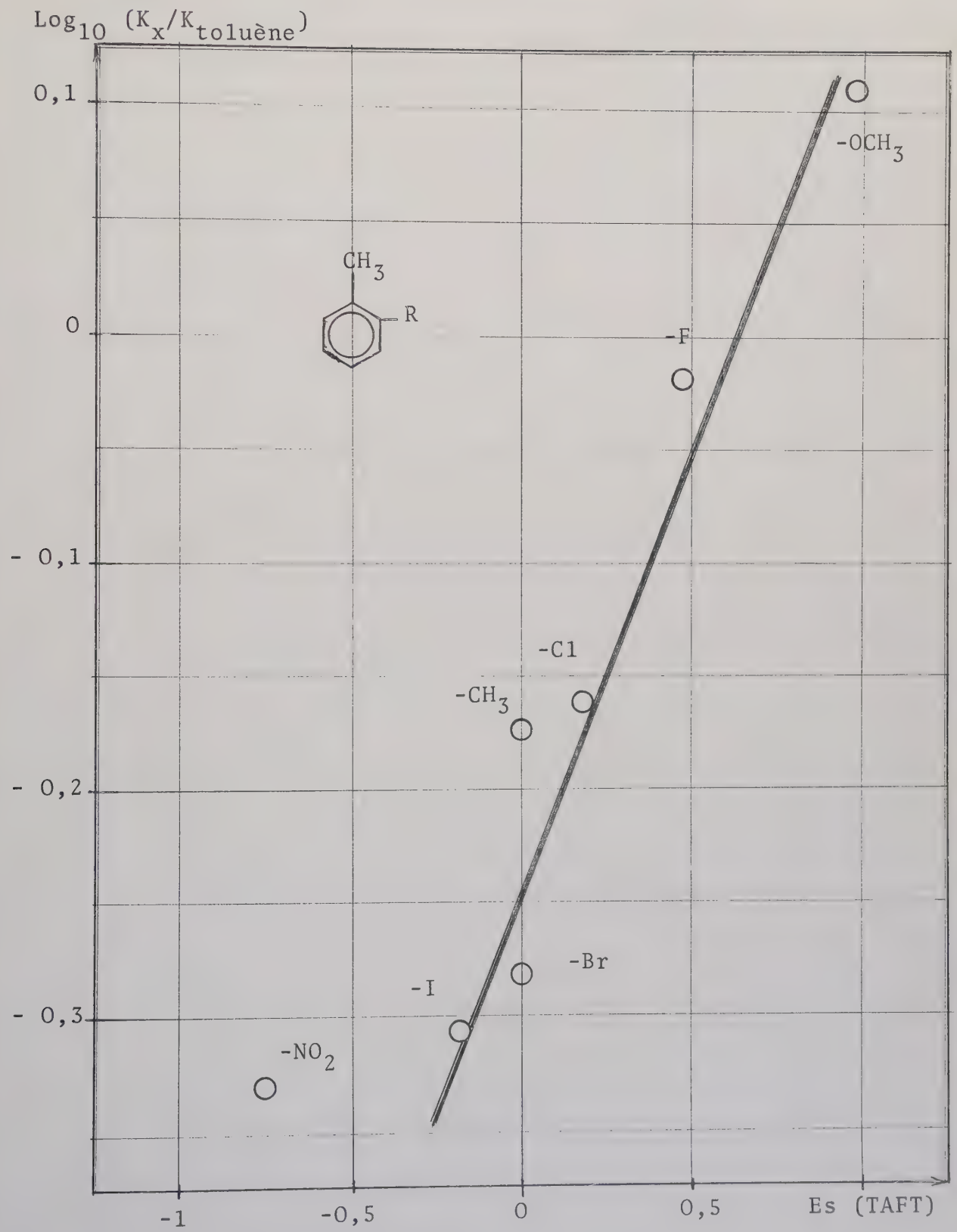

Log10 (Kx/Ktoluène)
0,1
0
- 0,1
- 0,2
- 0,3
-OCH3
Toluène
-F
-CH3
-Cl
-Br
-I
-NO2
CH3
R
-0,4
-0,2
0
0,2
0,4
0,6
σ*(TAFT)

Figure 46

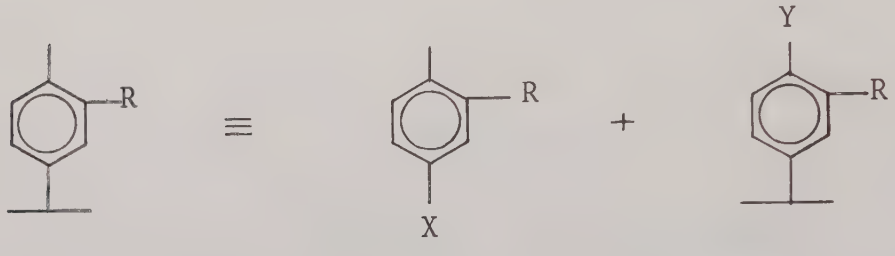

Log10 (Kx/Ktoluène)
0,1
0
- 0,1
- 0,2
- 0,3
CH3
R
-OCH3
-F
-Cl
-CH3
-Br
-I
-NO2
-1
-0,5
0
0,5
Es (TAFT)

CHAPITRE IV

COMPARAISON DE L'AUTOXYDATION DES DERIVES DU PARACYMENE ET DU TOLUENE SUBSTITUES EN 2

Soit un dérivé A du paracymène. D'après ce que nous avons vu précédemment, nous pouvons séparer ses deux centres réactifs de la manière suivante :

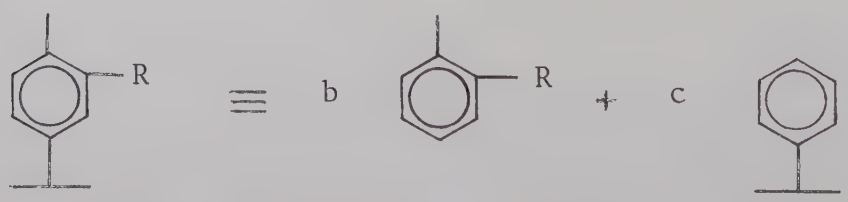
Nous pouvons considérer que la vitesse d'oxydation d'une molécule du dérivé A, sera la même que celle d'un mélange d'une molécule de chaque dérivé hypothétique I et II :



A I II

X et Y représentent symboliquement les groupes isopropyle et méthyle considérés comme étant neutres vis-à-vis de l'oxygène, et dont la seule action est de modifier, par leur effet électronique, la réactivité du groupe oxydable situé en para ; ceci revient à considérer que la molécule I s'oxyde sur le méthyle et que la molécule II ne s'oxyde que sur l'isopropyle.

Partant de cette hypothèse, nous allons voir qu'il est possible de relier la vitesse d'oxydation du mélange hypothétique (I+II) à celle d'un mélange réel d'un dérivé du toluène B, et de cumène C, en proportions convenables.



A B C

Le problème est donc de déterminer le nombre de molécules b, de B, et c, de C, qu'il faut mélanger pour obtenir la même vitesse de réaction que le mélange d'une molécule de I et une molécule de II.

Examinons séparément le calcul des facteurs b et c. On peut déterminer, par la loi de HAMMETT (relation $\dot{I}$ page 190), le nombre b de molécules de dérivé B possédant la même vitesse d'oxydation qu'une molécule de I c'est-à-dire :

$$b = \frac{K_I}{K_B}$$

K_I et K_B étant respectivement les constantes de vitesse d'oxydation de I et de B.

$$\log_{10} b = \log \frac{K_I}{K_B} = \rho_{(\text{toluène})}\ \sigma_{(\text{isopropyle en para})} \quad (\dot{I})$$

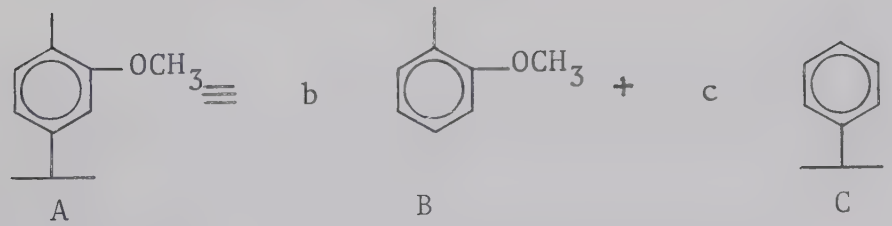
De la même manière, il est possible de déterminer le nombre c de molécules de cumène possédant la même vitesse d'oxydation qu'une molécule de II :

$$c = \frac{K_{II}}{K_C}$$

$$\log_{10} c = \log \frac{K_{II}}{K_C} = \rho_{\text{cumène}}\ (\sigma_{R\ \text{méta}} + \sigma_{CH_3\ \text{para}})$$

Exemples :

1°) Méthoxy-2 paracymène :



A B C

Les données sont les suivantes :

$\rho_{\text{toluène}} = -0,6$; $\rho_{\text{cumène}} = -0,43$ ([21])

$\sigma_{\text{isopropyle para}} = -0,15$; $\sigma_{CH_3\text{para}} = -0,17$

$\sigma_{OCH_3\text{méta}} = +0,11$

d'où : b = 1,23 c = 1,06

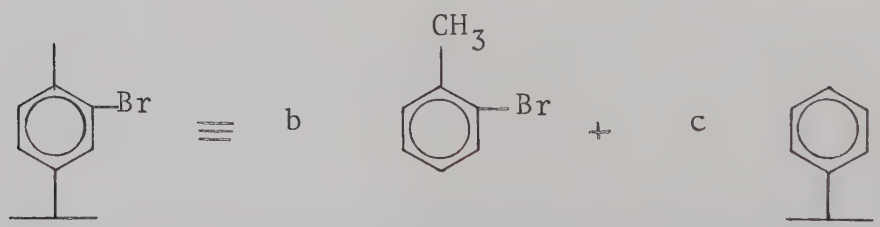
La vitesse d'autoxydation d'un mélange de 1,23 molécule d'orthométhoxytoluène et de 1,06 molécule de cumène, déterminée expérimentalement, est : 0,0752 mole h^{-1}, d'où :

$$K_1 = 0,0752\ h^{-1}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle de la constante de vitesse du méthoxy-2 paracymène, déterminée dans les mêmes conditions (90° AIBN 10g/litre),

$$K_2 = 0,0769\ h^{-1}$$ (tableau n°6)

2°) Bromo-2 paracymène



A B C

Les données concernant b sont les mêmes : b = 1,23

pour c : $\sigma_{Br\ méta} = + 0,39$

d'où : c = 0,803

$K_1 = 0,0907\ h^{-1}$

$K_2 = 0,0935\ h^{-1}$ (tableau n°6)

On voit que l'on peut déterminer la constante de vitesse d'oxydation d'un dérivé du paracymène substitué en 2, à partir d'un mélange de cumène et d'un dérivé ortho substitué du toluène.

La comparaison des courbes de vitesse d'oxydation de mélanges cumène-orthobromotoluène (fig. 47), et cumène-ortho-méthoxytoluène (fig. 8), confirme les différences de réactivité entre le bromo-2 paracymène et le méthoxy-2 paracymène.

L'orthobromotoluène se comporte, vis-à-vis du cumène, à la manière d'un solvant inerte : la vitesse d'oxydation du dérivé du toluène étant négligeable devant celle du cumène, il ne se forme, dans le mélange, qu'une très faible quantité de radicaux peroxydiques primaires. L'interaction, par rupture croisée, de ces radicaux avec les radicaux peroxydiques tertiaires, provenant du cumène, n'aura donc qu'un effet très limité. De ce fait, la courbe représentative de la vitesse d'oxydation, en fonction de la concentration du cumène, sera proche d'une droite. Dans le cas du bromo-2 paracymène, que nous avons comparé à ce mélange, la réactivité du groupement isopropyle ne sera pas perturbée par la présence du groupement CH_3.

Au contraire, l'ortho-méthoxytoluène, beaucoup plus réactif que le dérivé bromé, est un retardateur de l'autoxydation du cumène. Nous observons le phénomène d'inhibition clas-

sique apporté par l'addition d'un carbure primaire à un carbure tertiaire, comme c'est le cas dans l'addition du toluène au cumène.

Le méthoxy-2 paracymène, qui peut être assimilé à un mélange de cumène et d'ortho méthoxytoluène, aura donc une vitesse d'oxydation inférieure à celle du cumène, et ne suivra donc pas, apparemment, la loi de HAMMETT.

Figure 47 :

Cumène + Orthobromotoluène.

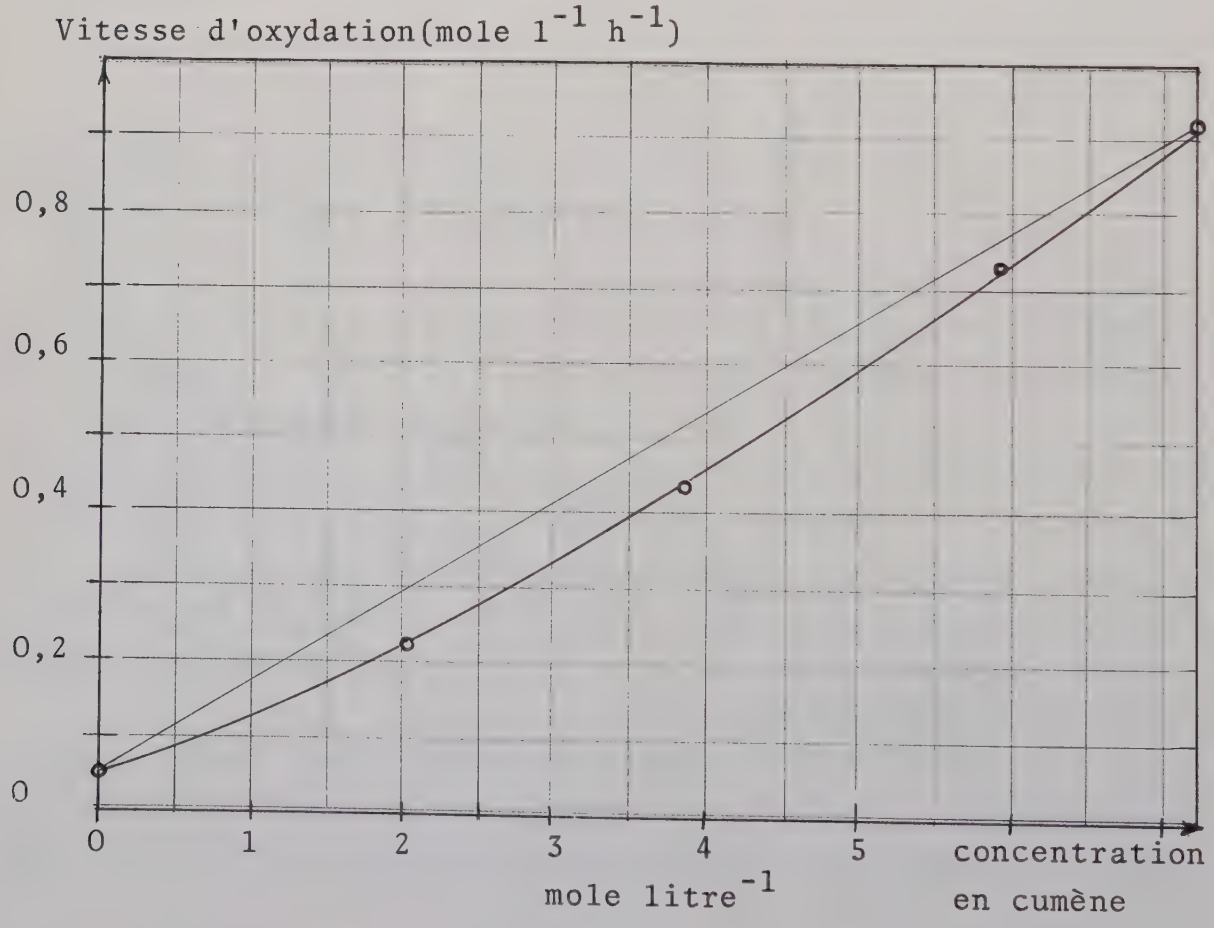
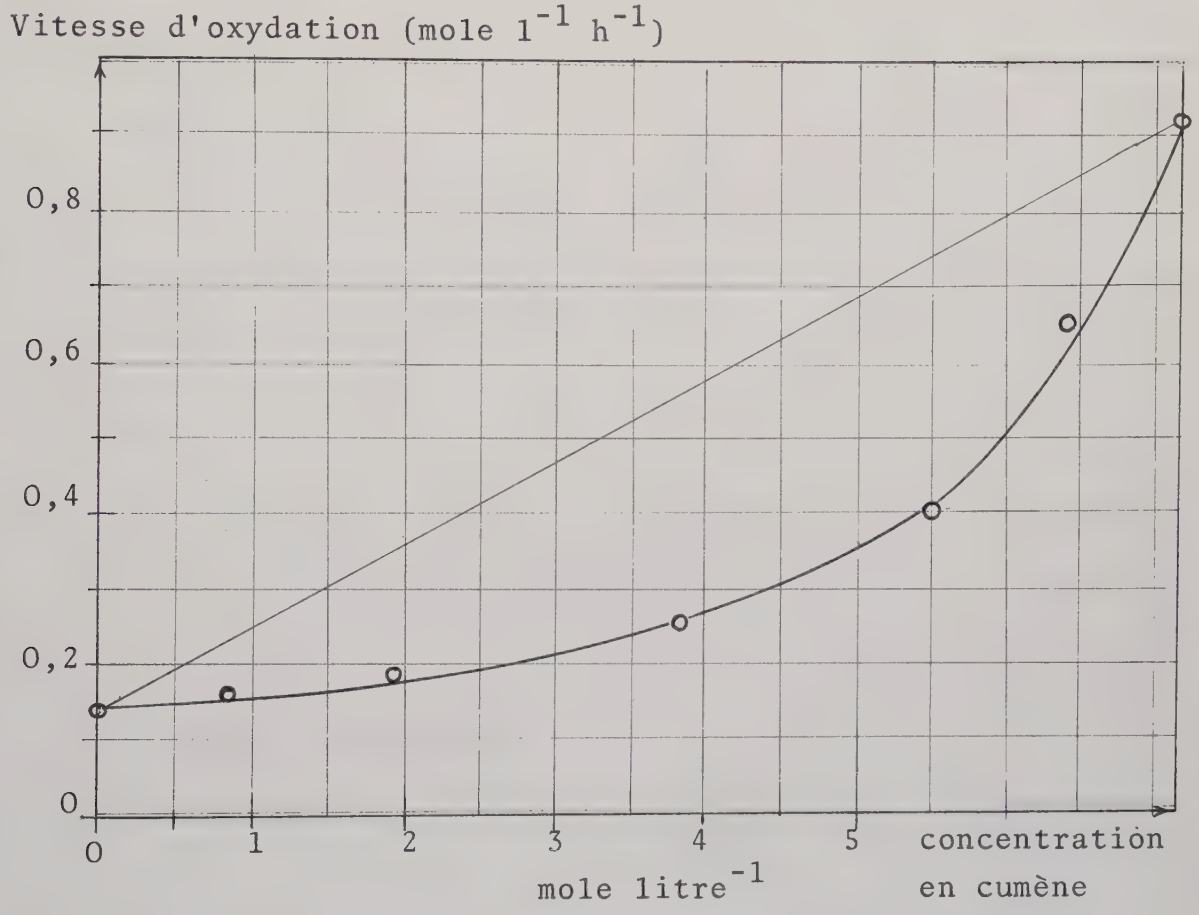


Figure 48 :

Cumène + Orthométhoxytoluène



CHAPITRE V

ETUDE DE LA REACTIVITE DES DERIVES DU PARACYMENE SUBSTITUE EN 3

Les vitesses de réaction des dérivés du paracymène substitué en 3, ont été mesurées à 90°, en présence d'AIBN à la concentration de 10g/litre (tableau n° 9).

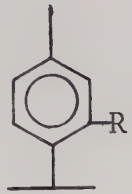
Les résultats montrent que ces dérivés s'oxydent environ 10 fois moins vite que les dérivés substitués en 2 correspondants. Seul le cyano-3 paracymène a une vitesse d'oxydation qui n'est que 2,5 fois moindre que celle du cyano-2 paracymène. Pour les autres dérivés, l'ordre de grandeur de la vitesse d'oxydation est celle des dérivés du toluène.

A titre de comparaison, nous avons oxydé l'ortho-chlorocumène et l'orthobromocumène. Le dérivé chloré s'oxyde environ 4 fois plus vite que le dérivé bromé. Ce phénomène confirme l'importance de l'effet stérique, déjà mise en évidence dans les dérivés du toluène. Mais il semble que dans le cas du cumène cet effet soit encore plus accentué.

Nous avons vu,dans la partie théorique,que la vitesse de réaction dépendait en grande partie de la stabilité du radical libre intermédiaire R°, et que cette stabilité était accrue par résonance. Or, dans le cas des dérivés du cumène, l'orthosubstitution empêche la mise en coplanéité du groupement isopropyle avec le cycle. Bien entendu, cet effet est moins sensible dans le cas des dérivés du toluène, les deux hydrogènes du radical benzyle formé nécessitant une place moins grande, pour se mettre dans le plan du cycle, que les deux CH_3 du radical cumyle.

OXYDATION DE DERIVES DU PARACYMENE SUBSTITUE EN 3

Tableau n° 9



R	M	d	v_x mole l^{-1} h^{-1}	c mole l^{-1}	K_x 10^4 h^{-1}	$\frac{K_x}{K_{toluène}}$	$\log\frac{K_x}{K_t}$
CN	159	0,952	0,14	5,99	230	1,70	+ 0,23
$COCH_3$	176	0,966	0,05	5,49	90	0,67	- 0,17
Br	213	1,240	0,07	5,82	120	0,89	- 0,05
Cl	168,5	1,004	0,06	5,96	100	0,74	- 0,13
OCH_3	164	0,937	0,04	5,71	70	0,52	- 0,29
Chloro-2 cumène	159,5	0,864	0,089	5,42	164		
Bromo-2 cumène	199	1,295	0,029	6,51	44		

RESUME ET CONCLUSION

Nous avons autoxydé des dérivés du paracymène substitué en 2 et en 3, ainsi que des dérivés substitués du toluène et du cumène.

Les dérivés du paracymène sont susceptibles de donner naissance à deux sortes d'hydroperoxydes : les hydroperoxydes tertiaires provenant de l'attaque en 8 et les hydroperoxydes primaires provenant de l'attaque en 7.

En raison de la faible stabilité des hydroperoxydes, nous avons identifié,de préférence, les produits de réduction de l'oxydat brut obtenu à partir de chacun des dérivés.

Nous avons toujours mis en évidence des dérivés tertiaires provenant de l'attaque en 8. Par contre, la proportion de dérivés primaires (en 7) est variable selon les substituants situés en position 2. Dans le cas des substituants donneurs d'électrons et de volume peu important, la formation de l'hydroperoxyde primaire est favorisée. La réactivité générale de la molécule est alors diminuée par rapport à celle du cumène,par un phénomène d'inhibition dû à la présence simultanée de radicaux peroxydiques primaires et tertiaires dans le milieu réactionnel.

Au contraire, dans le cas de substituants volumineux (tertiobutyle) ou fortement attracteurs d'électrons (CN), la formation de l'hydroperoxyde primaire est fortement défavorisée. La réactivité des dérivés substitués obéit à une loi du type Hammett,en raison de l'effet polaire du substituant.

L'étude des dérivés orthosubstitués du toluène a confirmé que les substituants,favorisant la formation d'un hydroperoxyde primaire dans le paracymène,augmentent également

la réactivité du toluène. Nous avons montré que dans le cas des dérivés ortho substitués, l'effet électronique est fortement tempéré par l'effet stérique.

Nous avons établi une corrélation entre les constantes de vitesse d'oxydation de ces dérivés et les facteurs stériques définis par TAFT ; il n'a pas été possible de les relier de façon simple aux facteurs σ relatifs aux positions ortho.

L'étude de mélanges de cumène et de dérivés ortho-substitués du toluène, permet de mieux comprendre la réactivité particulière de certains dérivés du paracymène substitué en 2.

Les dérivés du paracymène substitué en 3 ont une très faible réactivité ; ceci est dû à l'encombrement stérique qui empêche l'oxydation sur le groupe isopropyle. Cet empêchement peut être dû à l'impossibilité d'obtenir la coplanéité de ce groupe avec le cycle. L'ordre de grandeur des vitesses d'oxydation des dérivés substitués en 3 est celui du toluène.

Les vitesses d'oxydation de deux dérivés ortho-substitués du cumène ont également été mesurées : ortho-chloro et ortho-bromocumène. La réactivité du dérivé bromé est environ 4 fois inférieure à celle du dérivé chloré. Ceci montre que l'importance de l'effet stérique est plus marquée pour ces dérivés que pour ceux du toluène.

Nous avons mis à profit ces réactions d'autoxydation pour synthétiser de nouveaux dérivés du paracymène dont l'obtention est difficile par une autre voie.

COMPOSES NOUVEAUX

Désignation	N° Réf.	Page
Acétyl-2 hydroperoxy-8 paracymène	1a	84
Acétyl-2 hydroxy-4 toluène	1b	91
(Hydroxy-1 éthyl)-2 hydroxy-4 toluène	1c	92
Acétyl-2 paracyménol-8	1d	92
(Hydroxy-1 éthyl)-2 paracyménol-8	1e	93
Vinyl-2 isopropényl-4 toluène	1f	96
Acétyl-2 isopropényl-4 toluène	1g	94
(Hydroxy-1 éthyl)-2 isopropényl-4 toluène	1h	95
Diacétyl-2,4 toluène	1j	99
Peroxy-8,8' di(acétyl-2 paracymène)	1k	100
Bromo-2 hydroperoxy-8 paracymène	2a	153
Bromo-2 paracyménol-8	2b	153
Bromo-2 isopropényl-4 toluène	2c	154
Peroxy-8,8' di(bromo-2 paracymène)	2d	155
Bromo-2 acétyl-4 toluène	2e	154
Chloro-2 paracyménol-8	3b	158
Chloro-2 isopropényl-4 toluène	3c	159
Cyano-2 paracyménol-8	4b	163
Cyano-2 isopropényl-4 toluène	4c	164
Cyano-2 acétyl-4 toluène	4d	163
Méthoxy-2 paracyménol-7	5c	109
Méthoxy-2 paracyménol-8	5h	110
Méthoxy-2 acétyl-4 toluène	5g	110
Méthoxy-2 isopropényl-4 toluène	5i	111
Phénoxy-2 paracyménol-8	6b	116

Désignation	N° Réf.	Page
Phénoxy-2 isopropényl-4 toluène	6c	118
Phénoxy-2 paracyménol-7	6e	117
Ethyl-2 isopropyl-4 benzaldéhyde	7e	133
Ethyl-2 paracyménol-7	7f	133
Ethyl-2 acétyl-4 toluène	7i	135
Ethyl-2 paracyménol-8	7j	136
Ethyl-2 isopropényl-4 toluène	7k	137
Tertiobutyl-2 paracyménol-8	8b	142
Tertiobutyl-2 isopropényl-4 toluène	8c	143
Méthyl-2 paracyménol-8	9g	123
Isopropényl-4 orthoxylène	9h	124

BIBLIOGRAPHIE

1 W.A. WATERS, the Chemistry of Free Radicals, 2nd edition, Oxford University Press, London, 1948, p. 226.

2 W.A. WATERS, Annu. Rep. Progr. Chem., 1945, 42, 130.

3 R.O. KAN, Organic Photochemistry, Mc Graw-Hill, New-York, 1966, p. 211.

4 V.R. GRAY and H.M.E. STEINER, British patent 614,456, Dec. 15, 1948.
Chem. Abstr., 1949, 43, 5032.

5 G. MAYURNIK, Univ. Microfilms, Order N° 61-3765.
Chem. Abstr., 1962, 56, 4643.

6 F.M. LEWIS et M.S. MATHESON, J.amer.chem.Soc., 1949, 77, 747.

7 G.A. RUSSEL, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 1044.

8 F.F. RUST and W.E. VAUGHAN, U.S. patent 2,369,181, Feb. 13, 1945.

9 A.G. DAVIES, Organic Peroxides, Butterwoth, London, 1961, p. 174.

10 N.M. EMANUEL, the Oxidation of Hydrocarbons in the Liquid Phase, Pergamon Press, London, 1965, p. 164.

11 J.R. THOMAS, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 593.

12 C.E. BOOZER and G.S. HAMMOND, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 3861.

13 G.A. RUSSEL, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 1050.

14 G.R. TREVES, J. amer. chem. Soc., 1947, 70, 875.

15 ROBERTSON and WATERS, J. chem. Soc., 1948, p. 1585.

16 WALSH, Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 297.

17 A.G. DAVIES, réf. 9 p.13.

18 S.I. BURMISTROV and I.M. RUBAN, Khim. Prom., Nauk-Tekhn-Zb., 1963, p. 37.
Chem. Abstr., 1963, 59, 8643d.

19 C. GADELLE, Réf. 41 p. 981.

20 B.V. EROFEEV and A.I. CHIRKO, Chem. Abstr., 1957, 51, 11 276g.

21 G.A. RUSSEL, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 1047.

22 C. FILLIATRE et R. LALANDE, Bull. Soc. chim., sous presse.

23 F. JAFFE, T.R. STREADMAN and R.W. Mc. KINNEY, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 351.

24 L.P. HAMMETT, J. amer. chem. Soc., 1937, 59, 96.

25 M. SZWARC, J. chem. Phys., 1948, 16, 128.

26 R. Van HELDEN et E.C. KOOYMAN, Rec. Trav. chim., 1954, 73, 269.

27 E.C. KOOYMAN, R. Van HELDEN et A.F. BICKEL, Kominkl. Ned. Akad. Wetenshaffen Proc., 1953, B 56, 75.
Ref. 32 p. 375.

28 B. MILLER, Thèse, 1955, Colombia University
Ref. 32 p. 366.

29 C. WALLING, Ref. 32 p. 384.

30 C. WALLING, A.L. RIEGER and D.D. TANNER, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 3129.

31 J.L. BOLLAND et G. GEE, Trans. Faraday Soc., 1946, 42, 236.

32 C. WALLING, Free Radicals in Solution, John Wiley and Sons, New York, 1957.

33 C. WALLING et E.A. Mc ELHILL, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 2927.

34 J. ALAGY, G. CLEMENT, J.C. BALACEANU,

a - C.R. Acad. Sci., 1958, 247, 2137.
b - Bull. Soc. chim., 1959, p. 1325.
c - Bull. Soc. chim., 1960, p. 1495.
d - Bull. Soc. chim., 1961, p. 1303.
e - Bull. Soc. chim., 1961, p. 1792.

35 J.H. HELBERGER, A.V. REBAY et H. FETTBACK, Ber., 1939, 72, 1643.

36 E.J. LORAND, U.S. Patent 2.484.841, 18 Octobre 1949.

37 G.S. SERIF, C.F. HUNT, A.N. BOURNS, Canad. J. Chem., 1953, 31, 1229.

38 H. BOARDMAN, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 1376.

39 V.V. FEDOROVA, Chem. Abstr., 1960, 54, 22 460 h.

40 MALGANOVA et ZANGORODNII, Zh. obshch. Khim., 1960, 30, 3964.

41 C. GADELLE, Rev. Inst. fr. Pétroles, 1967, p. 973.

42 N.A. MILAS et D.M. SURGENOR, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 205.

43 H. HOCK et S. LANG, Ber., 1943, 76, 169.

44 H. HOCK et S. LANG, Ber., 1944, 77, 257.

45 Sté des Usines Rhône Poulenc, Brevet Fr., 1049. 453, 3 Août 1951.

46 Sté des Usines Rhône Poulenc, Brevet Fr., 1037.198, 17 Mai 1951.

47 Sté des Usines Rhône Poulenc, Brevet Fr., 61.840, 9 Juillet 1951.

48 J.P. FORTUIN et H.I. WATERAN, Chem. Engng Sci., 1953, 2, 182.

49 HOCK et GANICKE, Ber. 1938, 71, 1430.

50 ROBERTSON et WATERS, Trans. Faraday Soc., 1946, 42, 201.

51 M.S. KARASCH et A. FONO, J. org. Chem., 1959, 24, 72.

52 V.M. YUREV, A.N. PRAVEDNIKOV et S.S. MEDVEDEV, J. Polymer Sci., 1961, 55, 353.

53 D.H. WHEELER, Oil and Soap, 1932, 9, 89.

54 G.S. FUCHER et L.A. GOLDBLATT, Ind. Engng. Chem., 1951, 43, 671.

55 A. LACOURT, Bull. Soc. chim. belges, 1929, 38, 1.

56 R. LALANDE et J.P. PILLION, Bull. Soc. chim., 1964, p. 2116.

57 R. LALANDE, J.P. PILLION et D. MATHE, Bull. Soc. chim., 1962, p. 397.

58 J.P. PILLION, thèse Bordeaux, 1963.

59 KLAGES et KRAITH, Ber., 1899, 32, 2554.

60 R. LALANDE et J.P. PILLION, C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 1830.

61 PATERNO et PISATI, Ber., 1876, 8, 71.

62 F. ULMAN et P. SPONAGEL, Ber., 1905, 38, 2211.

63 P. SABATIER et A. MAILHE, C.R. Acad. Sci., 1914, 158, 611.

64 HUANG-MINLON, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 2487.

65 H. BARBIER, Helv. chim. Acta, 1936, 19, 1345.

66 M.J. SCHLATTER, Am. chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints-Symposia 1, 1956, n° 2, 77.
Chem. Abstr., 1958, 52, 13698f.

67 G. BLANC, Bull. Soc. chim., 1923, (4), 33, 318.

68 L. BERT, C.R. Acad. Sci., 1928, 186, 373.

69 Organic Syntheses, John Wiley and Sons, New-York, 1944, 24, 30.

70 M.J. CRAFT, Dissert. Abstr., 1959, 19, 2753.

71 M. FILETI et F. CROSA, Gazz. chim. ital., 1886, 16, 288.

72 E. PATERNO, Gazz. chim. ital., 1875, 5, 15.

73 A. PERATONER, Gazz. chim. ital., 1886, 16, 420.

74 M. FILETI, Gazz. chim. ital., 1886, 16, 131.

75 A.K. MILLER, J. chem. Soc., 1892, 61, 1024.

76 H.P. BAYRAC, Bull. Soc. chim., 1895, (3), 13, 982.

77 R.W. TAFT Jr. dans M.S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, Wiley, New-York, 1956, chap. 13.

78 J. MATHIEU et A. ALLAIS, Principes de synthèse organique, Masson et Cie, 1957, page 391.

79 J.H. LAMNECK, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 1106.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION

PLAN

ETUDE THEORIQUE DE L'AUTOXYDATION

Généralités 1
Structure et réactivité 13
Oxydation de mélanges de carbures 16
Résultats concernant l'autoxydation du paracymène et de carbures similaires 21
Comparaison du paracymène avec les toluène et cumène 25
Décomposition des hydroperoxydes 26

PREMIERE PARTIE : Techniques générales et matières premières 33

CHAPITRE I : Techniques générales 35
Techniques physico-chimiques 37
Autoxydation : appareillage et modes opératoires 40
Dosage des hydroperoxydes 44

CHAPITRE II : Préparation des matières premières 47
Acétyl-2 paracymène 49
Bromo-2 paracymène 50
Chloro-2 paracymène 51
Cyano-2 paracymène 52
Méthoxy-2 paracymène 53
Phénoxy-2 paracymène 53

Ethyl-2 paracymène 57
Tertiobutyl-2 paracymène 58
Méthyl-2 paracymène 64
Bromo-3 paracymène 66
Cyano-3 paracymène 66
Acétyl-3 paracymène 67
Chloro-3 paracymène 68
Méthoxy-3 paracymène 68
Orthochlorocumène 69
Orthobromocumène 69

CHAPITRE III : Purification des produits pour les études cinétiques 71

DEUXIEME PARTIE : Produits d'autoxydation et synthèse de dérivés dans la série du paracymène 77

CHAPITRE I : Produits d'autoxydation et dérivés de l'acétyl-2 paracymène 79
A - Hydroperoxyde 82
B - Produits d'autoxydation 85
C - Identification et synthèse de dérivés de l'acétyl-2 paracymène 91
CHAPITRE II : Produits d'autoxydation et synthèse d'éther-oxydes dérivés du paracymène 103
1°) Méthoxy-2 paracymène 105
A - Etude de l'oxydat réduit 106
B - Identification et synthèse de dérivés du méthoxy-2 paracymène 107
C - Bilan de l'autoxydation du méthoxy-2 paracymène 112
2°) Phénoxy-2 paracymène 115
A - Etude de l'oxydat réduit 116
B - Identification et synthèse de dérivés du phénoxy-2 paracymène 116

C - Bilan de l'autoxydation 118

CHAPITRE III : Produits d'autoxydation et synthèse de carbures dérivés du paracymène

1°) Méthyl-2 paracymène 121

A - Etude de l'oxydat réduit 122

B - Identification et synthèse de dérivés du méthyl-2 paracymène 123

C - Bilan de l'autoxydation 126

2°) Ethyl-2 paracymène 129

A - Etude de l'oxydat réduit 130

B - Identification et synthèse de dérivés de l'éthyl-2 paracymène 133

C - Bilan d'autoxydation 138

3°) Tertiobutyl-2 paracymène 141

4°) Interprétation des résultats 145

CHAPITRE IV : Produits d'autoxydation et synthèse de divers dérivés du paracymène 149

1°) Bromo-2 paracymène 151

A - Etude de l'oxydat brut 152

B - Etude de l'oxydat réduit 152

C - Identification et synthèse de dérivés du bromo-2 paracymène 153

2°) Chloro-2 paracymène 157

3°) Cyano-2 paracymène 161

A - Etude de l'oxydat réduit 162

B - Identification et synthèse de dérivés du cyano-2 paracymène 163

TROISIEME PARTIE : Etude cinétique de l'autoxydation des dérivés du paracymène 169

CHAPITRE I : Etude des conditions de l'autoxydation de l'acétyl-2 paracymène 173

A - Influence de la pureté du dérivé 176

B - Influence de la température 176

C - Influence du catalyseur 180

CHAPITRE II : Relation entre la structure et la vitesse d'oxydation de dérivés du paracymène substitué en 2 189

CHAPITRE III : Relation entre la structure et la vitesse d'oxydation de dérivés orthosubstitués du toluène 197

CHAPITRE IV : Comparaison de l'autoxydation des dérivés du paracymène et du toluène substitués en 2. 203

CHAPITRE V : Etude de la réactivité des dérivés du paracymène substitué en 3. 213

RESUME ET CONCLUSIONS 217

COMPOSES NOUVEAUX 221

BIBLIOGRAPHIE

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté

SPECTROMETRIE DE MASSE APPLIQUEE AUX IONS NEGATIFS

Vu et approuvé :
Bordeaux, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université
J. BABIN